I.

ÜBER DAS TETRAMETHYL-CYCLO-HEPTATRIEN

II.

ÜBER DIE MENTHYLESTER DER α-PHENYLHYDROZIMMTSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN
DOKTORWÜRDE VORGELEGT DER HOHEN
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL VON

WILHELM KERKOVIUS
AUS RIGA

BASEL :: DRUCK VON FRIEDRICH REINHARDT :: 1912

I.

ÜBER DAS TETRAMETHYL-CYCLO-HEPTATRIEN

II.

ÜBER DIE MENTHYLESTER DER α - PHENYLHYDROZIMMTSÄURE

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN
DOKTORWÜRDE VORGELEGT DER HOHEN
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL VON

WILHELM KERKOVIUS
AUS RIGA

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

BASEL :: DRUCK VON FRIEDRICH REINHARDT :: 1912

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0122

Herrn Professor Dr. H. Rupe
in dankbarer Erinnerung zugeeignet
vom Verfasser.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren: Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Prof. Dr. Rud. Fueter, Dekan.

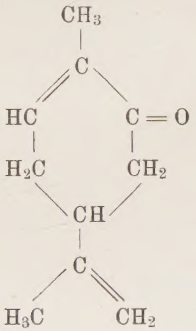
Basel, 1. Juli 1912.

I. Teil.

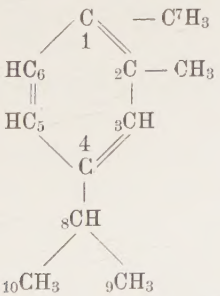
Ueber das Tetramethyl-cyclo-heptatriën.

Theoretischer Teil.

Rupe und Liechtenhan[1]) einerseits und Klages und Sommer[2]) anderseits zeigten, dass bei der Einwirkung von Methylmagnesium-halogeniden auf Carvon:



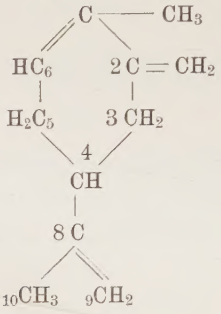
ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ entsteht und mit dem 2 Methyl-p-cymol:



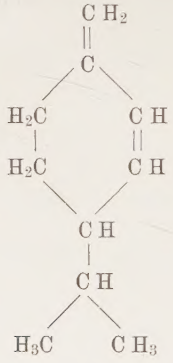
[1]) Rupe und Liechtenhan Berichte **39**, 1119 (1906).
[2]) Klages und Sommer Berichte **39**, 2306 (1906).

isomer ist. Er besitzt wie dieser ebenfalls 3 Doppelbindungen, jedoch mit dem Unterschiede, dass die dritte Doppelbindung statt im Kern in der Seitenkette, und zwar in 8, 9 sich befindet.

Nach Rupe und Liechtenhan sollte nun dem in Frage stehenden Kohlenwasserstoff folgende Formel zukommen:



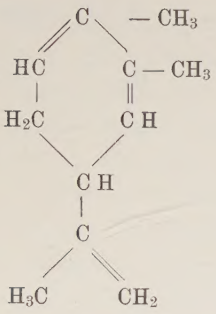
und zwar weil er sich wie das γ Phellandren:



dem sicher eine hemicyclische Doppelbindung zukommt, reduzieren lässt.

Klages und Sommer[1]) hingegen verwarfen die aufgestellte Formel mit der Begründung, dass der Kohlenwasserstoff unter dem Einfluss von Säuren leicht in das isomere Benzolderivat, in das 2 Methyl-p-cymol übergeht, und gaben anfangs dem Körper folgende Formel:

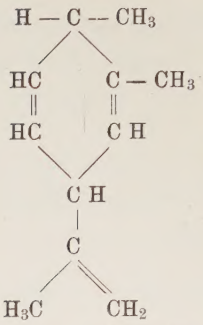
[1]) Klages und Sommer Berichte **39**, 2306 (1906).



Da aber, wie Wallach[1]) gezeigt hat, die Doppelbindungen in den Terpenkohlenwasserstoffen leicht beweglich sind, so wäre der Uebergang des Körpers von der Rupe'schen Formel in das 2 Methyl-p-cymol auch erklärlich und deshalb nicht ausgeschlossen. Nun weisen aber nach Brühl und Klages Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen eine Erhöhung des Lichtbrechungsvermögens — die sogenannte Exaltation — auf und zwar im Betrage von 1—1,5 und mehr[2]). Es müsste daher nach diesen Tatsachen der Kohlenwasserstoff sowohl nach der Rupe'schen als auch nach der Klages'schen Formel eine Exaltation zeigen, da in beiden eine konjugierte Doppelbindung enthalten ist. In einer späteren Abhandlung kommt Klages[3]) nochmals auf diesen Körper zu sprechen. Nach ihm sind die beiden aufgestellten Formeln für den Kohlenwasserstoff, den er 2 Methylmentatriën nennt, zu verwerfen, und zwar weil der Körper nicht die oben erwähnte Exaltation, sondern nur eine solche von 0,45 zeigt. Deshalb nun, meint Klages, kann keine konjugierte Doppelbindung enthalten sein. Ausserdem kommt nun auch noch die Exaltation von 0,45 den isomeren Alkyl-Cymolen zu, was ihn zur Aufstellung folgender Formel veranlasst:

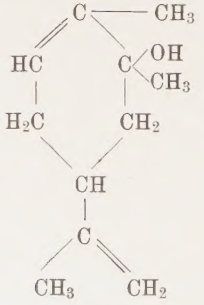
---

[1]) Wallach, Berichte 39, 2504 (1906).
„ „ 40, 539 (1907).
[2]) Brühl, Berichte 40, 878 (1907).
[3]) Klages, Berichte 40, 2360 (1907).



Diese Formel stimmt nun in vollem Umfange mit dem Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegenüber polarisiertem und gebrochenem Licht überein, denn sie besitzt ein asymetrisches Kohlenstoffatom und keine konjugierte Doppelbindung. Hingegen aber ist Rupe und Liechtenhan schon sofort das geringe optische Drehungsvermögen aufgefallen $(\alpha)_D = +70{,}38^0$ (fast übereinstimmend mit Klages, der $(\alpha)_D = +69{,}12^0$ fand). Man erwartete nämlich eine bedeutend stärkere optische Aktivität, da auf das asymetrische Kohlenstoffatom zwei Doppelbindungen einwirken.

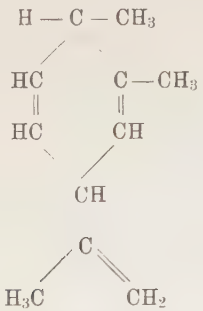
In Fortsetzung der Rupe-Liechtenhan'schen Arbeit haben nun Rupe und Emmerich[1]) den Kohlenwasserstoff wieder dargestellt und zwar genau nach dem von Rupe und Liechtenhan angegebenen Verfahren. Sie erhielten jedoch einen Körper von bedeutend geringerem oder gar keinem Drehungsvermögen. Aus diesem Grunde wurde der Körper auf eine andere Weise dargestellt. Sie gingen von dem 2 Methyl-carveol:



[1]) Rupe-Emmerich, Berichte 41, 1393 (1908).
Dissertation Emmerich, Basel, 26. Juni 1908.

aus und erhielten, unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen beim Wasserabspalten mit Essigsäureanhydrid ein 2 Methyl-menthathatriën von so hoher Drehung, wie sie bei dieser Substanz bisher noch nicht aufgetreten war. Der Körper zeigte nämlich eine Drehung von $(\alpha)_D = + 103{,}49°$, was wohl dadurch zu erklären ist, dass ganz unter Ausschluss von stärkeren Säuren gearbeitet wurde, welche den Körper so sehr leicht in das Benzolderivat umlagern. (Die bei der Reaktion gebildete Essigsäure scheint trotz des Kochens keinen Einfluss auf die Grösse des Drehungsvermögens zu haben). Hieraus folgt nun, dass sowohl bei Rupe und Liechtenhan als auch bei Klages und Sommer das Menthatriën in unreinem Zustande vorgelegen haben muss. Bezüglich der molekularen Refraktion erhielten Rupe und Emmerich dieselbe Zahl wie Rupe und Liechtenhan und Klages und Sommer.

Auf Grund dieser Untersuchungen des optischen Verhaltens des Menthatriëns kamen Rupe und Emmerich zur Ansicht, dass die Formel von Klages:

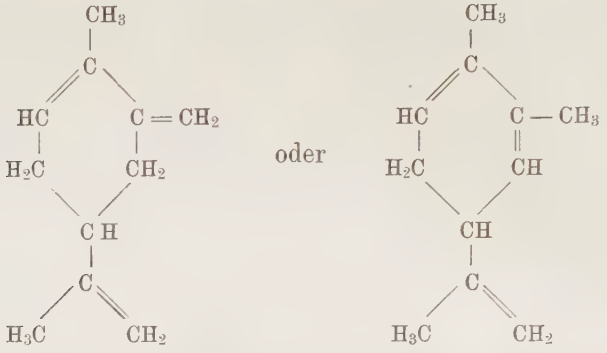


bis auf weiteres der beste Ausdruck für die Konstitution dieses Körpers ist.

Jedoch haben Auwers und Eisenlohr[1]) im Verlaufe ihrer ausgezeichneten Arbeiten über Konstitutionsbestimmungen auf optischem Wege auch das Methyl-Menthatriën zur

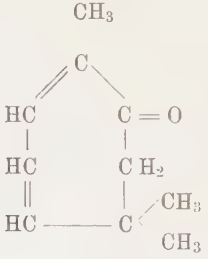
[1]) Auwers und Eisenlohr, Bericht 43, 806, 827, 3076 (1910).
Auwers und Eisenlohr, Journal für prakt. Chemie 82, 65 (1910).

Untersuchung herangezogen. Sie kamen nun zum Schluss, dass bei einer Exaltation von 0,45 für M_D der Kohlenwasserstoff sehr wohl eine der beiden von Rupe und Liechtenhan aufgestellten Formeln:

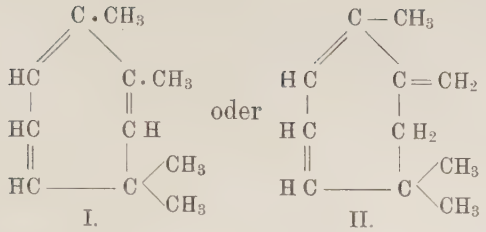


mit conjugierter Doppelbindung haben können, denn beide besitzen eine zweifach gestörte Konjugation, das heisst an den zentralen Kohlenstoffatomen befinden sich Alkylseitenketten. Solche hydrocyclische Kohlenwasserstoffe zeigen aber nach Auwers und Eisenlohr nur eine mässige Exaltation des Lichtbrechungsvermögens. Während ein Körper von der Klagesschen Formel dagegen eine ganz normale Refraktion aufweisen müsste.

Nachstehende Arbeit gilt nun der Untersuchung eines dem Menthatriën analogen Körpers, welcher in einem Kohlenwasserstoff, der sich vom Eucarvon:

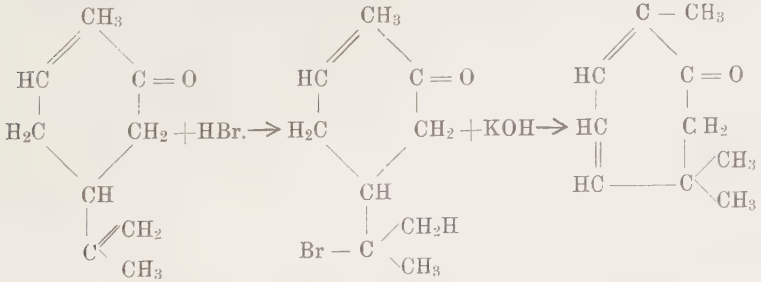


ableitet, dem Tetramethyl-cyclo-heptatriën



gefunden wurde und sich, was für die analoge Untersuchung mit dem 2 Methyl-menthatriën von Wichtigkeit ist, durch bedeutend grössere Beständigkeit als letzteres auszeichnete. Auch besitzt der Körper, wie aus den obigen Formeln zu ersehen ist, drei Doppelbindungen. Er wurde durch die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Eucarvon dargestellt, wobei aus dem zunächst gebildeten tertiären Alkohol eine Verbindung entstehen musste, deren Konstitution von vornherein ziemlich sicher war. Sie musste die Formel I oder II besitzen, da die Lückenbildungen nicht gut eine andere Lage einnehmen können. Zwischen diesen beiden Formeln kann zur Zeit noch nicht entschieden werden. Jedenfalls aber liegen die Verhältnisse hier viel einfacher und klarer als beim Methyl-menthatriën,

Das Eucarvon, als Ausgangsmaterial nachstehender Untersuchungen wurde nach dem von Wallach[1]) angegebenen Verfahren dargestellt. Im Vakuum frisch destilliertes Carvon wird mit Bromwasserstoff-Eisessig in das Hydrobromid übergeführt, welch letzteres durch Behandlung mit alkoholischem Kali und bei Einhaltung ganz besonderer Versuchsbedingungen — den Siebnerring — das Eucarvon liefert:



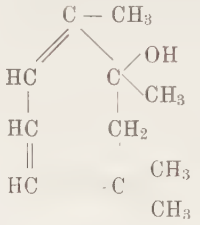
Carvon — Hydrobromid — Eucarvon

[1]) Wallach, Annalen, 305, 238; 339, 104.

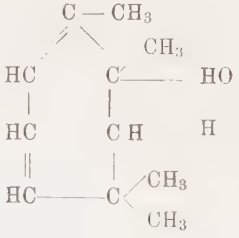
Zur gründlichen Reinigung wurde das so erhaltene Eucarvon immer erst in das Semicarbazon verwandelt, aus Alkohol umkristallisiert zeigte es den Schmelzpunkt 186 – 188°. Aus dem Semicarbazon wurde das Keton durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Oxalsäure in Freiheit gesetzt. Beim Ausschütteln mit Natronlauge wurde nichts aufgenommen, somit enthielt das Präparat kein Carvacrol. Nach mehrmaligem Fraktionieren lag der Siedepunkt des so erhaltenen Eucarvons bei 80 – 82° unter 10 mm Druck.

Unter Einhaltung der Grignard'schen Versuchsbedingungen wurde das Eucarvon unter Rühren dem vorher dargestellten Magnesium-methyljodid (letzteres in bedeutendem Ueberschuss angewandt, um nach Möglichkeit kein überschüssiges Eucarvon mehr anzutreffen) zutropfen gelassen, wobei sich eine flotte Reaktion zeigte, die bis zum Schluss anhielt. Die Zersetzung wurde durch vorsichtiges Zufügen unter Eiskühlung von 10-prozentiger Schwefelsäure erreicht.

Es zeigte sich nun aber, dass der so erhaltene tertiäre Alkohol:



nicht beständig ist und schon bei der Destillation unter vermindertem Druck allmählich Wasser abspaltet und in den Kohlenwasserstoff mit 3 Doppelbindungen übergeht:



Hingegen lässt sich eine spontane Wasserabspaltung erreichen, wenn man die Versuchsbedingungen etwas ändert. Lässt man nämlich nach dem Zutropfen des Eucarvons das Reaktionsgemisch über Nacht stehen und zersetzt erst am nächsten Morgen, so zeigt sich, dass schon bei Wasserbadtemperatur — nämlich beim Abdestillieren des Aethers — eine sichtbare Trübung entsteht und dicke Wassertropfen sich an den Gefässwänden absetzen. Dass die Abspaltung eine vollkommene ist, beweist der niedrige konstante Siedepunkt = 67—68° bei 11 mm und die Analyse.

Ein einziges Mal, als nach beendeter Synthese nicht über Nacht stehengelassen wurde, sondern die ätherische Lösung gleich weiter verarbeitet wurde, erhielt man ein Oel, dessen Hauptmenge unter 12 mm Druck von 90—99° überging, was zweifellos der tertiäre Alkohol war. Jedoch rein zu erhalten war er nicht, da bei den folgenden Vakuumdestillationen der Siedepunkt beständig herunterging, was wohl, wie schon erwähnt, an der allmählichen Wasserabspaltung lag. Est ist möglich, dass der Siedepunkt des Alkohols bei 96—97° liegt, innerhalb welcher Temperatur nämlich bei der Redestillation der oben angegebenen Fraktion von 90 - 99° eine beträchtliche Menge konstant überging. Der Versuch, eine vollständige Wasserabspaltung durch Destillation — auch unter gewöhnlichem Druck — zu erzielen, scheiterte. Dem entgegen gelang sie aber durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Der daraus isolierte Körper hatte den Siedepunkt 67—68° bei 11 mm Druck und die Analyse lieferte richtige Resultate.

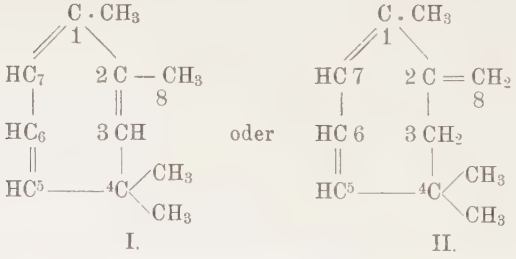
Die oben beobachtete Wasserabspaltung schon bei Wasserbadtemperatur ist übrigens eine Tatsache, die Auwers und Müller[1]) schon erwähnen. Sie weisen darauf hin, dass ein und derselbe nach Grignard dargestellte Alkohol sich oft, was die Wasserabspaltung anbelangt, ganz verschieden verhalten kann. Auch beim Produkt, das bei der Einwirkung von Pulegon auf Magnesium-methylbromid entsteht, wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet.

[1]) Auwers und Müller, Berichte 44, 1597 (1911).

Die Bestimmung der physikalischen Konstanten ergab folgende Resultate:

	gefunden	berechnet[1])
d_{20}	0,8687	—
N^{D}_{20}	1,50660	—
M_D	50,70	49,37
$E\,M_D$	1,33	—
$E\,\Sigma_D$	0,90	—

Die so gefundene Exaltation $E\,\Sigma = +\,0{,}9$ stimmt mit der für ein Paar konjugierter Doppelbindungen mit einer Seitenkette an einem der endständigen Kohlenstoffatome gut überein. Wie nun aber beide oben für das Tetramethyl-cycloheptatriën aufgestellten Formeln zeigen, befinden sich in diesem Falle drei fortlaufend konjugierte Doppelbindungen, die eine bedeutend stärkere Exaltation erwarten liessen. Da dieses aber nicht der Fall ist, so liegt hier wohl wieder ein Beweis für die Richtigkeit der Auwers-Eisenlohr'schen Annahme vor, welche behaupten, dass zentrale Störungen (Seitenketten) die optische Anomalie einer konjugierten Doppelbindung abschwächen oder ganz aufheben können. Beim Betrachten der beiden Formeln:



ersieht man leicht, dass das zweite Paar der Doppelbindungen Δ 1.7 und Δ 2.3 oder bei II Δ 2.8 2 Seitenketten an den zen-

[1]) Den Atomrefraktionen sind die von Eisenlohr Z. phys. Chemie **75**, 585 (1910), neu berechneten Zahlen zugrunde gelegt.

tralen Kohlenstoffatomen besitzt. Die optische Anomalie nun, die diese Doppelbindungen zeigen sollten, ist offenbar ganz aufgehoben worden und nur die des Paares 1 1.7 und 1 6 5 in Wirkung getreten, das keine zentrale Störung zeigt.

Reduktion des Tetramethyl-cyclo-heptatriën's.

Die von Klages behauptete Annahme, dass nur diejenigen Menthatriëne, die an der Doppelbindung einen Phenylrest besitzen, mit Natrium und Alkohol reduziert werden können und auch dann nur, wenn die Doppelbindung noch ein Wasserstoffatom trägt, ist schon von Rupe und Liechtenhan sowohl als auch von Rupe und Emmerich experimentell widerlegt worden. So wurde denn auch das Tetramethyl-cycloheptatriën der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol einerseits und Natrium und Aethylalkohol anderseits unterzogen.

Bei der Reduktion mit Amylalkohol und Natrium entstand ein Körper, der bei der Analyse trotz sorgfältigster Reinigung zu wiederholten Malen, immer für ein Dihydroprodukt zu hohe Zahlen für Wasserstoff, für ein Tetrahydroprodukt zu niedrige Zahlen für Wasserstoff lieferte. Es lag infolgedessen die Annahme nahe, dass überhaupt ein Gemisch von beiden Reduktionsprodukten enstanden ist, was auch durch das spezifische Gewicht sowie durch die optischen Eigenschaften bestätigt wird:

	berechnet $C_{11}H_{18}F_2$	gefunden I	gefunden II	berechnet $C_{11}H_{20}F$	gefunden I	gefunden II
d_{20}	—	0,8437	0,8441	—	0,8437	0,8441
n_D^{20}	—	1,47751	1,47790	—	1,47751	1,47790
M_D	49,86	50,29	50,33	50,33	50,96	51,00
EM_D	—	+ 0,43	+ 0,47	—	+ 0,63	+ 0,67
$E\Sigma_D$	—	+ 0,28	+ 0,32	—	+ 0,41	+ 0,45

Das Präparat I war einmal und das Präparat II zweimal bei Atmosphärendruck über Natrium destilliert.

Bei dieser Reduktion begegnen wir also einem Unterschiede mit dem Methyl-menthatriën, welches auch bei zweimaligem Reduzieren mit Natrium und Amylalkohol immer nur ein Dihydroderivat lieferte.

Was den Unterschied, d. h. die Abnahme des spezifischen Gewichtes von Terpenkohlenwasserstoffen bei der Aufnahme von 2 und 4 Wasserstoffatomen betrifft, so wird er am besten durch nachfolgende Tabelle charakterisiert:

	d 20	Unterschied
Limonen F 2	0,845	0,016
Dihydrolimonen F 1 . . .	0,829	
Phelandren F 2 . . .	0,845	0,016
Dihydrophenandren F 1 . .	0,829	
Methylmenthatriën F 3 . .	0,874	0,017
Methylmenthadien F 2 . .	0,857	
Limonen F 2	0,845	0,032
Tetrahydrolimonen . . .	0,813	

Wie zu ersehen ist, beträgt in obigen Beispielen die Abnahme des spezifischen Gewichtes bei Eintritt von 2 Wasserstoffatomen 0,016 und bei 4 Wasserstoffatomen genau das Doppelte 0,032. Der Unterschied in den spezifischen Gewichten des Tetramethyl-cycloheptatriëns und seines Reduktionsproduktes beträgt dagegen 0,024 und liegt demnach zwischen beiden Grössen, was auf Anwesenheit eines Di und Tetrahydroproduktes deutlich schliessen lässt.

In ihrer interessanten Abhandlung: „über die Reduzierbarkeit von Systemen konjugierter Aethylenbindungen in hydro-

aromatischen Substanzen“ [1]) zeigten Auwers und Peters, dass man eben bei hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit konjugierter Aethylenbindung alle Stufen der Reduzierbarkeit: von leichter Aufnahme naszierenden Wasserstoffs bis zur völligen Indifferenz finden kann. Wir versuchten nun die Reduktion unseres Kohlenwasserstoffs ein zweites Mal, nur mit dem Unterschiede, dass an Stelle von Amylalkohol Aethylalkohol angewendet wurde, hoffend, vielleicht auf diesem Wege ein reines Dihydroprodukt zu erhalten. Nachstehende Tabelle und die Analyse rechtfertigen diese Voraussetzung:

	berechnet für $C_{11}H_{18}F_2$	gefunden	berechnet für $C_{11}H_{20}F$	gefunden
d_{20}	—	0,8491	—	0,8491
n_D^{20}	—	1,47643	—	1,47643
M_D	49,86	49,89	50,33	50,56
EM_D	—	+ 0,03	—	+ 0,23
$E\Sigma_D$	—	+ 0,02	—	+ 0,14

worin sich die optischen Eigenschaften als vollkommen übereinstimmend mit den für die Formel $C_{11}H_{18}$ ergeben. Nur ist das spezifische Gewicht um ca. 0,0040 zu gering.

Die beschriebenen Reduktionsversuche zeigen nun, dass ein Paar der konjugierten Doppelbindungen im Tetramethylcyclo-heptatriën sich sehr leicht reduzieren lässt, so dass sogar unter gewissen Umständen die Reduktion weiter fortschreitet und vier Wasserstoffatome anlagert. Da es im Laufe dieser Arbeit nicht von besonderem Interesse war, welches von den beiden Paaren der konjugierten Aethylenbindungen reduziert wird, so wurde von dieser Untersuchung abgesehen. Sie hätte durch eine ausspaltende Oxydation zu geschehen.

[1]) Auwers und Peter, Berichte, 43, 3111 (1910).

Umlagerung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns.

Während das Methyl-menthatriën von Rupe u. Liechtenhan sich durch grosse Unbeständigkeit auszeichnete und sich schon beim mehrmaligen Destillieren unter vermindertem Druck oder noch rascher unter Atmosphärendruck und sogleich beim Behandeln mit Säuren in das isomere Methylcymol umlagerte, zeigte das Tetramethyl-cyclo-heptatriën sich, wie schon erwähnt und auch zu erwarten war, durch bedeutend grössere Beständigkeit aus.

Selbst beim Kochen mit verdünnten Säuren war gar keine oder eine nur geringe Umlagerung zu bemerken, jedenfalls war kein Cymolderivat entstanden. Die Untersuchungen der physikalischen Konstanten beweisen es:

	Tetramethyl-cyclo-heptatriën	dasselbe nach versuchter Umlagerung
d_{20}	0,8687	0,8705
n_{20}^{D}	1,50660	1,50710
M_D	50,70	50,64
$E\,M_D$	1,33	1,27
$E\,\Sigma_D$	0,90	0,86

Bromierung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns.

Bei der Einwirkung von gesättigtem Bromwasserstoff auf das Tetramethyl-cyclo-heptatriën wurde ein Reaktionsprodukt von dunkeloliver Farbe erhalten, das aber nicht destilliert werden konnte. Die gefundenen Analysenzahlen jedoch lassen, wenn man die vollständige Unreinheit des Körpers in Betracht zieht, keinen Zweifel übrig, dass ein Dihydrobromid entstanden ist.

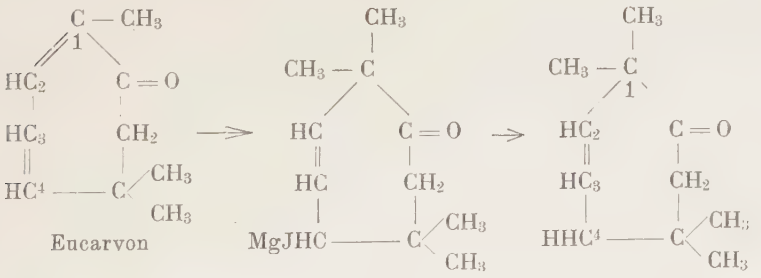
für $C_{11}\,H_{18}\,Br_2$ berechnet: Br = 50,63 %
„ den Körper gefunden I: Br = 48,64 %
„ „ „ „ II: Br = 48,82 %

Wenn man das Verfahren zur Darstellung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns in seinen Versuchsbedingungen etwas verändert, das heisst, wenn man eine Mischung von Eucarvon und Jodmethyl zum Magnesium fliessen lässt, werden neben dem Kohlenwasserstoff noch zwei merkwürdige feste isomere Körper erhalten. Dieselben als Gemisch entstanden, konnten durch fraktionierte Kristallisation aus einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Autobenzin vollkommen voneinander getrennt werden. Der eine so erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 177—178° besteht aus flachen, dünnen, spiegelnden weissen Blättchen und ist von beiden Isomeren der schwerer lösliche.

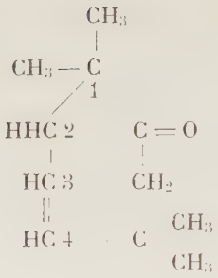
Der zweite, niedrig, bei 141—143° schmelzende Körper entsteht ziemlich genau in doppelter Menge gegenüber dem hochschmelzenden, auch ist er in kochendem Alkohol leichter löslich als letzterer. Er bildet vierkantige, spiegelnde Prismen.

Beide Körper lösen sich ganz farblos in konzentrierter Schwefelsäure.

Wie nun die Analysen zeigen (siehe experimentellen Teil), sind beide Isomeren entstanden, indem sich ein Molekül Magnesiummethyljodid an die Aethylenbindungen des Eucarvons angelagert hat:

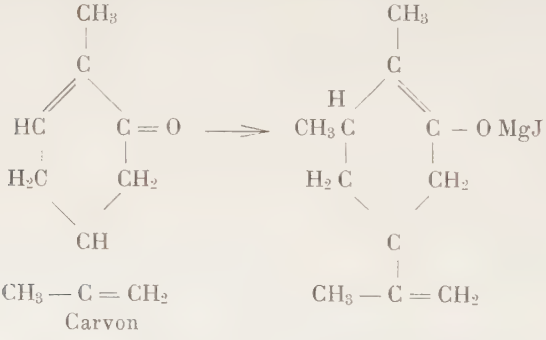


und somit das Methylderivat eines Dihydro-eucarvons entstanden ist. Im oben gezeigten Falle hätten wir es mit einer 1.4 Addition zu tun, auch wäre natürlich eine 1.2 Addition:



denkbar.

Eine derartige Addition, wie oben besprochen, ist von Rupe und Liechtenhan am Carvon beobachtet worden, wobei ein Methyl-dihydrocarvon entstand. Auch Kohler[1]) hat am Carvon eine derartige Reaktion aufgefunden und nahm eine 1.4 Addition an, die aber so erfolgte, dass sich Magnesiummethyljodid an die zur α Stellung zur Ketogruppe befindliche Doppelbindung und an die C = O Gruppe selbst anlagert:



Da jedoch im Eucarvon zwei konjugierte Kohlenstoffdoppelbindungen vorliegen, so scheint es doch wahrscheinlicher, dass die Addition des CH_3 MgJ an die 1.4 Stellung dieser beiden Bindungen erfolgt.

Nach dem Gesagten könnte man vielleicht schliessen, dass im vorliegenden Falle beim Methyl-dihydroeucarvon der

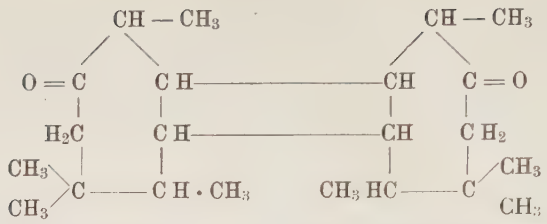
[1]) Kohler, An. 37, 369; C. 1907 I, 1538.

einen der beiden Verbindungen die 1.4, der anderen die 1.2 Addition zukommt, und dass das die Erklärung für ihre Isomerie wäre. Jedoch wurde davon bis auf weiteres aus einem weiter unten angeführten Grunde Abstand genommen und die beiden Körper als stereoisomer betrachtet.

Bei beiden Körpern fiel sofort der für hydrocyclische Verbindungen aussergewöhnlich hohe Schmelzpunkt auf, und es erschien wahrscheinlich, dass die beiden Körper nicht monomolekular sind. Und tatsächlich ergab auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Benzollösung das doppelte Molekulargewicht.

Durch Darstellung der Semicarbazone und Oxime der Körper konnte die freie Ketogruppe nachgewiesen werden. Aber auch die Oxime und Semicarbazone müssen ihres ungewöhnlich hohen Schmelzpunktes wegen dimolekular sein. Bei der Darstellung des Oxims vom niedrig (142 –143°) schmelzenden Körper erhielt man ein Reaktionsprodukt, das aus zwei Körpern besteht. Der eine davon ist im heissen Alkohol ziemlich leicht löslich, hat den Schmelzpunkt 204—205° und erwies sich als das normale vom Körper mit dem Schmelzpunkte 142 –143° sich ableitende Oxim. Der andere Körper, der in Alkohol sehr schwer löslich ist, konnte durch Umkristallisieren aus heissem Eisessig in feinen Kristallen vom Schmelzpunkt 265° erhalten werden und war, wie auch der Schmelzpunkt des anfänglichen Gemisches zeigte, identisch mit dem Oxim des hochschmelzenden Ketons. Es hat hier somit eine direkte Umlagerung des niedrig schmelzenden in das hochschmelzende Isomere stattgefunden.

Versetzt man Eucarvon in Eisessiglösung mit einem Tropfen Permanganat, so tritt eine momentane Entfärbung ein. Im auffallenden Gegensatz hierzu steht das Verhalten der beiden entdeckten Ketone, welche einen Tropfen Permanganat erst nach einigen Minuten langsam entfärben. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass in diesen dimolekularen Körpern überhaupt gar keine Aethylenbindung mehr enthalten ist, so dass man ihnen vielleicht folgende Konstitution beilegen könnte:



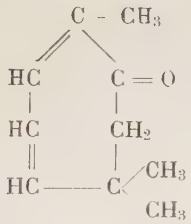
wobei zweimal dasselbe asymetrische Kohlenstoffatom entstanden ist, und hierin möglicherweise der Grund für die Isomerie zu suchen ist.

So sehr auch die beiden beschriebenen Ketone das Interesse in Anspruch nahmen, so konnten doch leider keine weiteren und ausgedehnteren Untersuchungen über ihre Konstitution angestellt werden. Wir erhielten nämlich aus 160 gr Eucarvon nicht mehr wie 11 gr Rohprodukt des Gemisches der beiden Körper, von welchen beim vielmals wiederholten Kristallisieren nur ganz geringe Mengen, die kaum zur Darstellung und Bestimmung der Oxime und Semicarbazone langten, erhalten werden konnten.

In dem oben über das Tetramethyl-cycloheptatriën Gesagten ist nun gezeigt worden, dass letzteres einen dem Methyl-menthatriën ganz analogen Körper darstellt. Ich erinnere an die Analogie des Lichtbrechungsvermögens, der Reduzierbarkeit u. s. w. Da nun das Tetramethyl-cyclo-heptatriën nach beiden eingangs aufgestellten Konstitutionsformeln drei Paar konjugierte Doppelbindungen besitzt, so scheint es nunmehr mit Berücksichtigung der mit dem Methyl-menthatriën gezeigten Analogien kaum mehr zweifelhaft, dass auch letzterem zwei konjugierte Doppelbindungen zukommen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Eucarvons nach Wallach.[1])



30 gr frisch destillierten Carvons wurden unter guter Eiskühlung und kräftigem Schütteln allmählich mit 90 ccm bei 0° gesättigtem Bromwasserstoffeisessig versetzt, darauf eine Viertelstunde im Eise stehen gelassen und dann auf Eis gegossen. Das sich hierbei abscheidende gelbbraun gefärbte Oel wird abgehoben und mehrmals sorgfältig mit Wasser durchgeschüttelt. Hierauf wird das Carvon-Hydrobromid[2]) wieder im Kältegemisch gekühlt, in wenig Methylalkohol gelöst und nun lässt man eine Auflösung von 13 gr Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser und 100 ccm Methylalkohol langsam hinzufliessen. Dann kocht man $^3/_4$ Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss. Nach beendigter Reaktion soll das Produkt noch deutlich alkalisch reagieren und nur schwach gelb gefärbt sein. Trotzdem diese Darstellung ca. 40 mal ausgeführt wurde — man kann immer nur von höchstens 30 gr Carvon ausgehen — erhielt ich in den meisten Fällen ein dunkelgefärbtes Reaktionsgemisch und nur in wenigen Fällen nach der Vorschrift ein helles oder fast farbloses.

Es zeigte sich nun im Verlaufe der wiederholten Darstellung, dass die Färbung von der Menge des noch über-

[1]) Wallach, Annalen **305**, 238, **339**, 104.
[2]) Formeln, siehe Theoretischer Teil.

schüssigen Alkalis abhängt. Ist der Ueberschuss auch nur ganz wenig grösser, so tritt die Dunkelfärbung ein, die übrigens auch auf die Ausbeute von keinem Einfluss ist.

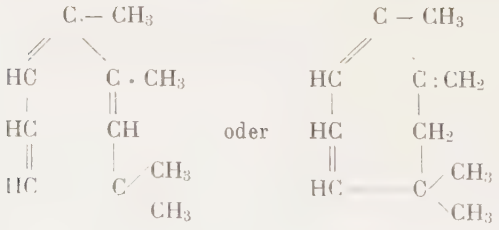
Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde dann in mit Eisstückchen gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, welche sich in einem Scheidetrichter befand. Das Eucarvon wurde nun in Aether aufgenommen, der Auszug mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, über Bittersalz getrocknet und der Aether abdestilliert.

Aus 30 gr Carvon wurden ca. 20 gr rohes Eucarvon erhalten, was einer Ausbeute von 85—87 % gleichkommt.

Da das so dargestellte Eucarvon immer noch Spuren von Carvon und Limonen enthält (letzteres war dadurch wahrscheinlich, dass nämlich das dreimal fraktionierte Eucarvon eine Drehung von $\alpha_D = -2{,}50°$ zeigte), so wurde es in das Semicarbazon verwandelt; zweimal aus Alkohol umkristallisiert, gab letzteres den Schmelzpunkt 185 -187° und entstand in einer Menge von 65 gr. aus 60 gr Eucarvon. Das Keton wurde dann durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Oxalsäure in Freiheit gesetzt. Beim Ausschütteln mit Natronlauge wurde nichts aufgenommen, somit war das Präparat Carvacrol-frei.

Der Siedepunkt dieses Eucarvons lag nach mehrmaligem Fraktionieren bei 80—82° unter 10 mm Druck. Die Destillationen wurden in einem Claisenkolben, wobei der eine Schenkel desselben mit Glasperlen angefüllt war, ausgeführt.

Darstellung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns.



Das zu der Grignard'schen Synthese erforderliche Magnesium-methyljodid wurde aus 70 gr Jodmethyl durch Eintropfen des letztern zu 10 gr Magnesiumspäne in absolutem Aether dargestellt. Es wurde dieser grosse Ueberschuss — berechnet sind nur 49 gr Jodmethyl und 8 gr Magnesium — angewandt, um, wenn möglich, kein unverändertes Eucarvon mehr anzutreffen. Dazu liess man nun 50 gr Eucarvon unter Rühren[1]) zutropfen, wobei jeder einfallende Tropfen eine rotbraune Färbung hervorrief. Der Aether blieb im lebhaften Sieden, welches noch nach beendigter Reaktion durch einstündiges Erwärmen fortgesetzt wurde. Dann wurde das ganze Reaktionsprodukt einfach in der gleichen Apparatur unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit über Nacht stehen gelassen und erst am nächsten Morgen durch vorsichtiges Zugeben von 10 % Schwefelsäure unter Eiskühlung zersetzt. Darauf ausgeäthert und wenn die Aetherlösung durch Anwesenheit von Jod, was häufig vorkam, rot gefärbt war, wurde sie durch Schütteln mit Natriumbisulfit entfärbt und dann über Pottasche getrocknet.

Wenn nun der Aether auf dem Wasserbade fast vollständig abdestilliert war, konnte man ganz plötzlich eine starke Trübung des Kolbeninhaltes wahrnehmen und an den Gefässwänden schlugen sich dicke Wassertropfen nieder. Diese schon im theoretischen Teile erwähnte Wasserabspaltung, wobei der bei der Grignard'schen Reaktion entstandene tertiäre Alkohol in den Kohlenwasserstoff übergeht, war beim Arbeiten mit grösseren Mengen so bedeutend, dass nochmals in Aether aufgenommen und wieder über Pottasche getrocknet werden musste.

---

[1]) Ohne Rühren verläuft die Reaktion viel träger.

Nach Abdestillieren des Aethers wurde unter vermindertem Druck destilliert:

Bad	mm Druck	Temperatur		
81	10	66	nur Spuren	
84	11	68	29,4 gr	flotte Destillation
89	11	70		
97	11	76		
99	—	84	10,1 gr	
110	—	90		

Nach den beim Carvon gemachten Erfahrungen hätte der Körper noch ein durch Anlagerung von Magnesiummethyljodid an die Doppelbindungen des Eucarvons entstandenes Keton und unverändertes Eucarvon enthalten können, zur Reinigung wurde deshalb mit Semicarbazid in alkoholischer Lösung behandelt und einige Tage stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol und der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Der Kolbenrückstand zeigte neben etwas Hydrazodicarbonamid nur eine ganz geringe Menge von Eucarvonsemicarbazon, das durch den Schmelzpunkt = 186—188° und Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte. Jedenfalls scheinen sich die oben angedeuteten Ketone nicht zu bilden, wenn man bei der Synthese des Kohlenwasserstoffs das Eucarvon auf das zuerst dargestellte Methyl-magnesiumjodid einwirken lässt.

Der so gereinigte Körper wurde nun einer sorgfältigen Fraktionierung unterzogen, wobei auch wieder ein Claisenkolben, dessen eines Ansatzrohr mit Glasperlen gefüllt war, angewandt wurde.

Zuerst destillierte ich den Kohlenwasserstoff über wenig Natrium:

Bad	mm Druck	Temperatur	
74	11	68	
79	—	68½	
83	—	69	
85	—	70	
			Rückstand minimal

darauf wie gewöhnlich im Vakuum destilliert:

Bad	mm Druck	Temperatur	
80	11	67	wenige Tropfen
84	—	67	pro Anal. 17,0 gr
85	—	67½	

erhielt ich die Analysensubstanz vom Siedepunkt 67—67½° unter 11 mm Druck.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,1250 gr Substanz gaben: 0,4084 gr CO_2 und 0,1220 gr H_2O
II. 0,2343 gr „ „ : 0,7626 gr CO_2 und 0,2308 gr H_2O

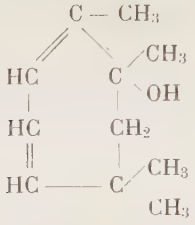
Berechnet für $C_{11}H_{16}$:	Gefunden:	
C = 89,12 %	I. C = 89,11 %	II. C = 88,89 %
H = 10,88 %	H = 10,92 %	H = 11,06 %.

Die physikalischen Bestimmungen ergaben:

$d_{20} = 0{,}8687$, $N_{20}^{D} = 1{,}50660$, $M_D = 50{,}70$ (berechnet = 49,37)
$EM_D = 1{,}33$, $E\Sigma_D = 0{,}90$.

Die Substanz bildet ein farbloses, leicht bewegliches Oel, von eigentümlichem, zuerst an Campfer, dann bei mehrmaliger Reinigung an Cajeputöl (wie das Menthatriën) erinnernden Geruch.

Versuchte Darstellung des tertiären Alkohols aus Eucarvon.



Im Verlaufe der oben beschriebenen Synthese wurde nun die Entdeckung gemacht, dass bei einer kleinen Aenderung der Versuchsbedingungen, nämlich, wenn man das Grignard-sche Reaktionsgemisch nicht über Nacht stehen lässt, sondern es gleich zersetzt und weiter verarbeitet, die beobachtete Wasserabspaltung auf dem Wasserbade nicht erfolgt. Der Körper wurde nun der Destillation unter vermindertem Drucke unterzogen:

Bad	mm Druck	Temperatur	
101	11	69	konstantes langsames Steigen
110	—	81	
117	—	88	
120	—	94	
122	11½	96	einige Zeit konstant II
126	11	97	
128	—	98	
128	—	99	

Bei der Redestillation der II. Fraktion:

Bad	mm Druck	Temperatur	
98	11	56	konstantes langsames Steigen
104	—	70	
113	—	82	
115	—	85	
118	—	89	
119	—	90	
120	—	89 fällt	

Es war nun, wie die obige Tabelle zeigt, kein konstanter Siedepunkt zu erhalten.

Jedenfalls spaltete der Alkohol allmählich Wasser ab und ging in den Kohlenwasserstoff über. Zweifellos ist die bei 96—97° in Tabelle I übergegangene Fraktion der Alkohol gewesen, doch erlaubt seine Unbeständigkeit keine weitere Destillation.

Diese Versuche mehrmals wiederholt lieferten immer das gleiche Resultat.

Es wurde nun versucht, auf verschiedene Weise eine vollkommene Wasserabspaltung zu erzielen, da diese auch bei wiederholtem Destillieren im Vakuum nicht erfolgte. So wurde das Gemisch von Alkohol und Kohlenwasserstoff erstens unter gewöhnlichem Druck abdestilliert, aber ohne nennenswerten Erfolg. Zweitens wurde über Natrium destilliert, jedoch fand hierbei Zersetzung statt. Es gelang eine fast vollkommene Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid. Das Gemisch von Kohlenwasserstoff und Alkohol wurde zehn Minuten unter Rückfluss mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat gekocht, dann in Wasser gegossen, mit Natronlauge unter Eiskühlung neutralisiert und darauf ausgeäthert.

Im Vakuum destilliert:

Bad	mm Druck	Temperatur	
85	$11^1/_4$	65	
90	—	67	konstant pro Anal.
93	—	68	
94	—	70	
106	—	70	
119	—	85	

erhielt ich einen sehr konstanten Siedepunkt bei 67—68° wo auch die Hauptmenge überging.

Die Analyse zeigt, dass der Kohlenwasserstoff — das Tetramethyl-cyclo-heptatriën entstanden ist:

0.1245 gr Substanz gaben: 0.4075 gr CO_2 und 0.1234 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}$:	Gefunden:
C = 89,12 %	C = 89,27 %
H = 10,88 %	H = 11,09 %

auch die physikalischen Konstanten stimmten überein.

Nachdem das Präparat einen Monat im zugeschmolzenen Rohr und im Dunkeln gestanden hatte, wurde es nach einmaliger Destillation über Natrium nochmals untersucht.

Siedepunkt = 67 — 68° bei 11 mm Druck

N_{20}^{D} = 1,50627

vorher gefunden

N_{20}^{D} = 1,50660

Der Siedepunkt war also unverändert, das Brechungsvermögen etwas zurückgegangen.

Auf diesem Wege nun zum Tetramethyl-cyclo-heptatriën zu gelangen, ist natürlich sehr viel umständlicher, auch geht die Wasserabspaltung nicht immer so glatt wie in dem be-

schriebenen Falle, so dass bei vorliegenden Untersuchungen immer über Nacht stehen gelassen und dann der Kohlenwasserstoff direkt gewonnen wurde.

Auf das Isolieren und Untersuchen des tertiären Alkohols musste leider nach dem Gesagten verzichtet werden.

Darstellung des Dihydrobromid's des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns.

3 gr des reinen Kohlenwasserstoffs wurden unter sorgfältiger Eiskühlung mit der dreifachen Menge bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig übergossen und über Nacht stehen gelassen. Da die Flüssigkeit sich in zwei Schichten getrennt hatte, wurde noch 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann goss man auf Eis, zog das sich sichtbar ausgeschiedene Oel mit Aether aus, neutralisierte den Auszug durch Schütteln mit Kaliumbicarbonatlösung und trocknete über geglühtem Bittersalz. Der Aether wurde dann so weit als möglich im Vakuum verdunstet. Letzteres geschah so, dass nach Abdunsten des Aethers an der Luft die Substanz in einem Schälchen in einen Vakuumexsikkator gebracht wurde, der mit der Atmosphäre durch eine ganz fein ausgezogene Kapillare, die in die Substanz mündete, verbunden war. Darauf wurde längere Zeit evakuiert.

Das so erhaltene Präparat wurde darauf einer Brombestimmung nach Carius unterzogen. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2748 gr Substanz gaben 0,3141 gr Ag Br
II. 0,2153 gr „ „ 0,2470 gr Ag Br

Berechnet für $C_{11}H_{18}Br_2$:	Gefunden:
Br = 50,63 %	I. Br = 48,64 %
Berechnet für $C_{11}H_{17}Br$:	II. Br = 48,82 %
Br = 34,93 %.	

Da eine Reinigung des zu analysierenden Körpers wegen seiner überaus leichten Zersetzbarkeit nicht vorgenommen werden konnte und somit direkt das Rohprodukt zur Brombestimmung gelangte, so kann man nach den oben angegebenen

Analysenresultaten wohl mit vollständiger Sicherheit die Entstehung eines Dihydrobromids annehmen — der Fehler für letzteres beträgt nur 1,99 % (resp. bei II 1,81 %), während derselbe für das Monohydrobromid 13,71 % (resp. für II 13,89 %) betragen würde.

Das Dihydrobromid des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns ist ein dunkelolivfarbenes Oel (das Präparat enthielt vermutlich noch Spuren von Feuchtigkeit und Aether), welches beim längeren Stehen im zugeschmolzenen Rohr eine dunkle Braunfärbung annimmt.

Versuch zur Umlagerung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns.

Was bisher im experimentellen Teil über den Kohlenwasserstoff gesagt worden ist, zeigt deutlich seine weit geringere Neigung zur Umlagerung in das Cymolderivat als das Methyl-Menthatriën von Rupe und Liechtenhan. Letzteres lagert sich sofort beim Behandeln mit Säuren um. Es wurde nun der Versuch gemacht, auch das Tetramethyl-cyclo-heptatriën durch Säure umzulagern.

Zu diesem Zweck brachte man 12 gr des Kohlenwasserstoffs und 12 gr verdünnter 10 %iger Schwefelsäure mit soviel Alkohol zusammen, dass in der Wärme gerade Lösung eintrat und kochte 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss. Nach dem Erkalten neutralisierte man mit Natronlauge und aetherte aus. Den Aether abdestilliert und unter vermindertem Druck destilliert:

Bad	mm Druck	Temperatur		
85	11	68	konstant	6 gr
89	—	69		
89	—	70		
			Rückstand dickes Oel	

Die Bestimmung der physikalischen Konstanten des so erhaltenen Körpers zeigt, dass derselbe noch unverändertes oder wenigstens sehr wenig verändertes Tetramethyl-cyclo-heptatriën war, jedenfalls ist kein Benzolderivat entstanden:
$d_{20} = 0{,}8705$, $N_D^{20} = 1{,}50710$, Mol. Ref. 50,64 (berechnet für $M_D = 49{,}37$) $EM_D = +1{,}27$, $E\Sigma_D = +0{,}86$.

Auch der ölige Rückstand war kein Cymolderivat.

Es ist somit nicht gelungen, den Kohlenwasserstoff umzulagern — er erwies sich als auch gegen Säuren sehr beständig, womit diese schon vorher gefasste Annahme gerechtfertigt wurde.

Die Reduktion des Tetramethyl-cyclo-heptatriën's mit Amylalkohol und Natrium.

20 gr des Kohlenwasserstoffs wurden in 60 gr Amylalkohol gelöst, in einem Oelbad von 165° unter Rückfluss zum Sieden gebracht und nun der kochenden Lösung ziemlich rasch 17 gr Natrium in blanken Stückchen zugegeben. Während der ganzen Zeit muss die Flüssigkeit in lebhaftem Sieden bleiben. Zum Schluss gab man noch ein halbes Reagenzglas Amylalkohol hinzu. Darauf wurden Kohlenwasserstoff und Amylalkohol zuerst in einem Vakuum von 100 mm und bei schliesslich 11 mm überdestilliert. Da jedoch der Kohlenwasserstoff vom Amylalkohol durch Destillation nicht zu trennen ist, so musste so verfahren werden, dass das Gemisch wieder mit Natrium eine Stunde gekocht wurde, darauf im Vakuum in einen tarierten Kolben überdestilliert, das Gewicht des Kolbeninhaltes bestimmt, der dann wieder eine Stunde mit Natrium bei einer Oelbadtemperatur von 165° gekocht wurde. Dieses Verfahren musste achtmal durchgeführt werden, bis schliesslich der überdestillierte Körper in annähernder Gewichtskonstanz mit dem vorgehenden Destillat war, wodurch zu ersehen war, dass nunmehr anscheinend aller überschüssiger Amylalkohol in das sich in dicken Krusten abscheidende Amylat verwandelt hat.

Folgende Tabelle zeigt die fortschreitende Gewichtsabnahme des Gemisches:

Gewicht	des	Gemisches	nach	der	II.	Reduktion	35,5 gr
„	„	„	„	„	III.	„	25,3 „
„	„	„	„	„	IV.	„	21,1 „
„	„	„	„	„	V.	„	18,3 „
„	„	„	„	„	VI.	„	17,4 „
„	„	„	„	„	VII.	„	16,7 „
„	„	„	„	„	VIII.	„	16,1 „
„	„	„	„	„	IX.	„	15,8 „

Die 15,8 gr des reduzierten Kohlenwasserstoffs wurden dann in Aether aufgenommen und mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, um etwaige Spuren von Piperidin, das aus dem Piridin des Amylalkohols stammt, zu entfernen. Hierauf schüttelte man noch sorgfältig mit Wasser aus und trocknete über Pottasche und destillierte nach Abdunsten des Aethers mehrfach aus einem Claisenkolben (mit Glasperlen in dem einen Ansatzrohr) über Natrium:

Bad	mm Druck	Temperatur	
75	11	60	I
77	—	62	wenige Tropfen
80	—	63	II
89	—	64	starke Destillation 13,2 gr

Fraktion II wurde redestilliert (auch über Natrium):

Bad	mm Druck	Temperatur	
70	11	61	wenige Tropfen
72	—	62	
73	—	63	starke Destillation pro Anal. 12,4 gr.
80	—	64	

Der so erhaltene Körper wurde mehrmals analysiert, jedoch zeigten die erhaltenen Zahlen, dass immer noch Sauerstoff anwesend sein muss. Deshalb kochte man wieder eine Stunde unter vermindertem Druck über Natrium, indem gleichzeitig durch die Kapillare Wasserstoff in den Apparat eintrat, dann destillierte man langsam unter gewöhnlichem Druck (Siedepunkt 176° bei 751 mm) und darauf nochmals im Vakuum:

Bad	mm Druck	Temperatur	
75	11½	55	wenige Tropfen
78	—	62	
79	—	64	pro Analyse
80	—	64½	9,2 gr

Die Analyse gab nun folgende Resultate:
0,1862 gr Substanz gaben 0,5950 gr CO_2 und 0,2081 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}$:	Gefunden:
C = 88,00 %	C = 87,15 %
H = 12,00 %	H = 12,77 %

Berechnet für $C_{11}H_{20}$:
C = 86,84 %
H = 13,15 %

Es ist also ein Gemisch von Di — und Tetrahydro-Tetramethyl-cyclo-heptatriën entstanden, was auch die gefundenen physikalischen Konstanten deutlich zeigen:

I. $d_{20} = 0{,}8437$, $n_D^{20} = 1{,}47751$, $M_D = 50{,}96$ (berechnet für $C_{11}H_{20}$ 50,33), $EM_D = +0{,}63$, $E\Sigma_D = +0{,}41$.

II. $d_{20} = 0{,}8441$, $n_D^{20} = 1{,}47790$, $M_D = 51{,}00$ (berechnet für $C_{11}H_{20}$ 50,33), $EM_D = +0{,}67$, $E\Sigma_D = +0{,}45$.

Präparat I war einmal, II war zweimal unter Atmosphärendruck über Natrium destilliert.

Der so reduzierte reine Kohlenwasserstoff siedet also bei 11,5 mm Druck bei 64—65½°, er bildet eine farblose Flüssigkeit, welche wie Limonen und Methyl-menthatriën riecht.

Die Reduktion des Tetramethyl-cyclo-heptatriën's mit Aethylalkohol und Natrium zum Tetramethyl-cyclo-heptadiën.

30 gr des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns wurden in 200 gr absolutem Alkohol gelöst und auf dem Babotrichter unter Rückfluss zum Sieden gebracht. Dann trug man rasch hintereinander 25 gr Natrium in blanken Stückchen ein. Anfangs färbte sich dabei die Flüssigkeit dunkelrot, diese Färbung verschwand jedoch in dem Masse, als Natrium eingetragen wurde, sodass, nachdem alle 25 gr verbraucht waren, eine vollständige Entfärbung zu beobachten war. Darauf wurden noch einige überschüssige Natriumstücke hinzugegeben und so lange gekocht, bis das gebildete Alkoholat sich in Krusten auszuscheiden begann. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches schied sich das Alkoholat dann in reichlichen Mengen aus, wovon der Alkohol und der Kohlenwasserstoff unter langsamer Druckverminderung und gesteigerter Temperatur abdestilliert wurden (Oelbad). Da nun natürlich das Destillat vom Alkohol befreit werden musste, so wurde zunächst der letztere auf dem Wasserbade nach Möglichkeit abdestilliert. Jedoch zeigte es sich, dass der Kohlenwasserstoff zum Teil mit Alkoholdämpfen flüchtig ist. Deshalb versetzte man das bei der Destillation übergegangene Gemisch mit reichlich Wasser, sättigte mit Kochsalz ab. Nach einigen Stunden ruhigen Stehens im Scheidetrichter hatte sich eine reichliche Oelschicht abgeschieden, die fast vollständig von der unteren Flüssigkeit getrennt werden konnte. Sie wurde darauf mit dem Rückstand von der Alkoholdestillation vereinigt, in Aether aufgenommen und über Pottasche getrocknet.

Nach Abdestillieren des Aethers wurde wiederholt aus einem Claisenkolben (Glasperlen) über Natrium unter vermindertem Druck destilliert. Nachfolgende Tabellen zeigen den Verlauf der zwei letzten Destillationen:

Bad	mm Druck	Temperatur		
72	11	63	wenige Tropfen	
75	—	63	II	23 gr
79	—	64	Temperatur	
85	—	65	recht konstant	

Redestillation der II. Fraktion:

Bad	mm Druck	Temperatur	
73	11	63	wenige Tropfen
76	12	$64^1/_2$	
79	—	65	pro Analyse 21 gr
82	—	$65^1/_2$	

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,0927 gr Substanz gaben 0,2983 gr CO_2 u. 0,1021 gr H_2O.
II. 0,1404 gr Substanz gaben 0,4289 gr CO_2 u. 0,1326 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}$:
C = 88,00 %
H = 12,00 %

für $C_{11}H_{20}$:
C = 86,84 %
H = 13,16 %

Gefunden:
I. C = 87,76 %
H = 12,26 %
II. C = 88,22 %
H = 11,85 %

Somit ist also bei der Reduktion mit Aethylalkohol und Natrium ein reines Dihydroprodukt — das Tetramethyl-cyclo-heptadiën entstanden, was auch die nachfolgenden physikalischen Konstanten deutlich veranschaulichen:

$d_{20} = 0{,}8491$, $n_D^{20} = 1{,}47643$, $M_D = 49{,}89$ (berechnet für $C_{11}H_{18}$ F 2—49, 86), $E\,M_D = + 0{,}03$, $E\,\Sigma_D = - 0{,}02$.

Das Tetramethyl-cyclo-heptadiën ist ein farbloses Oel von gleichem Geruch als das Gemisch des Di- und Tetrahydroreduktionsproduktes.

Darstellung der beiden isomeren Ketone aus dem Eucarvon.

Wenn man das Verfahren zur Darstellung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns so ändert, dass man eine Mischung von Jodmethyl und Eucarvon auf die sich in absolutem Aether befindenden Magnesiumspäne fliessen lässt, so erhält man, wie schon im theoretischen Teil hingewiesen wurde, neben dem Kohlenwasserstoff zwei merkwürdige Körper, die einander isomer sind.

5,5 gr Magnesiumspäne (berechnet 4,8 gr) wurden unter absolutem Aether mit einigen Tropfen Methyljodid aktiviert, dann kamen einige Kubikcentimeter eines Gemisches von 30 gr Eucarvon und 32 gr Methyljodid (berechnet 28,5 gr) dazu, worauf gekocht wurde, bis die Reaktion begann, die sich dann durch beständiges Eintropfen der Mischung selbständig fortsetzte. Darauf wurde wieder über Nacht stehen gelassen und am nächsten Morgen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, ausgeäthert, über Pottasche getrocknet, kurz, genau so verfahren, wie oben bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs beschrieben. Auf dem Wasserbade beim Abdestillieren des Aethers gab es auch wieder die spontane Wasserabspaltung. Hierauf wurde jedoch der Destillierkolben mit seinem ganzen Inhalt über Nacht auf Eis gestellt. Am nächsten Morgen hatten sich dann reichlich weisse Kristallnadeln abgeschieden,

dieselben wurden über einem mit Asbest ausgefüllten Platinkonus abgesogen und auf Ton gestrichen. Das ölige Filtrat wurde durch Vakuumdestillation (ohne zu fraktionieren) vom nebenbei entstandenen Tetramethyl-cyclo-heptatriën befreit. Im Kolben verblieb ein dickes olivbraunes Oel, in dem sich durch Ausfrieren dieselben Kristalle reichlich ausschieden, die auf die gleiche Art isoliert wurden. Die Ausbeute ist recht gering. Aus 160 gr Eucarvon wurden nur 11 gr Rohprodukt erhalten.

Die starke campherartig riechende Substanz besteht aus zwei isomeren Körpern $C_{11}H_{18}O$.

Körper vom Schmelzpunkt 177—178°.

$(C_{11}H_{18}O)_2$.

Das wie oben beschrieben dargestellte Gemisch — die beiden isomeren Körper enthaltend — wurde nun einer sorgfältigen fraktionierten Kristallisation unterzogen. Als bestes Mittel zur Trennung der Körper erwies sich nach mehrfachen Versuchen ein Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Autobenzin, woraus nach 6-maligem fraktionierten Kristallisieren die Körper vollständig von einander getrennt werden konnten.

Der schwerer lösliche von beiden Körpern zeigte den Schmelzpunkt 177—178°.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,1468 gr Substanz gaben 0,4298 gr CO_2 und 0,1356 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 79,52 %	C = 79,85 %
H = 10,84 %	H = 10,33 %

Der für hydrocyclische Ketone aussergewöhnlich hohe Schmelzpunkt liess vermuten (siehe theoretischen Teil), dass der hier gefundene Körper dimolekular ist, und machte eine Molekulargewichtsbestimmung notwendig, die nach der Gefrierpunktsmethode im Apparat von Beckmann ausgeführt wurde:

Gefrierpunkt von reinem Benzol = 4,220,
abgewogene Substanzenmenge = p = 0,2398 gr.
Menge des Lösungsmittels (Benzol) = L = 12,278 gr.
Gefrierpunkt der Lösung:
3,890, 3,895, 3,890; Mittel = 3,890
Depression = Δ = 0,330°.

Daraus berechnet das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = K. \frac{100. \quad p}{L. \quad \Delta}$$

Berechnet für $(C_{11}H_{18}O)_2$:	Gefunden:
332.	328.

Das Resultat zeigt, dass das Keton tatsächlich dimolekular ist.

Der Körper kristallisiert in flachen, dünnen, spiegelnden weissen Blättchen, die kristallographische Untersuchung zeigt folgendes Ergebnis: Monosymetrisch. Kristalle tafelförmig nach (010), Zwillinge nach (100), Auslöschungsschiefe gegen Zwillingsnaht auf (010) ca. 30°.[1])

Er ist nach dem wiederholten Umkristallisieren vollständig geruchlos (der campherartige Geruch rührte von einer öligen Verunreinigung her), ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, schwerer löslich in heissem Benzin, leicht löslich schon in der Kälte, in Benzol und in Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich vollkommen farblos.

Körper vom Schmelzpunkte 142—143°.

$(C_{11}H_{18}O)_2$.

Wie im Kapitel vorher gesagt, gelang es die isomeren Ketone zu trennen. Der im Gemisch von Alkohol und Benzin leichter lösliche von ihnen (der in gerade doppelter Menge gegenüber dem hochschmelzenden entsteht) zeigt den Schmelzpunkt 142—143°.

---

[1]) Ich verdanke die kristallographischen Untersuchungen beider Körper der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. C. Schmidt (Basel), der dieselben im mineralogischen Institut der Universität Basel ausführen liess.

Die Analyse gab folgende Zahlen:
0,1604 gr Substanz gaben 0,4685 gr CO_2 und 0,1529 gr H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 79,52%	C = 79,66%
H = 10,84%	H = 10,68%.

Da auch bei diesem Körper der Schmelzpunkt noch sehr hoch ist, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der im Vorhergehenden besprochenen Methode ausgeführt:

Gefrierpunkt von reinem Benzol = 3,75°
Abgewogene Substanzmenge = p = 0,2271 gr
Menge des Lösungsmittels (Benzol) = L = 13,110 gr
Gefrierpunkt der Lösung:
3,47, 3,47, 3,47; Mittel = 3,47.
Depression = Δ = 0,280°.

Daraus das Molekulargewicht berechnet nach der Formel:

$$M = K. \frac{100 \quad p.}{L. \quad \Delta.}$$

Berechnet für $(C_{11}H_{18}O)_2$:	Gefunden:
332.	299.

Auch dieses Isomere ist also dimolekular.

Der Körper kristallisiert in vierkantigen, spiegelnden Prismen, die kristallographische Untersuchung gab folgendes Ergebnis:

Prismatische Kristalle, Auslöschung parallel Längsachse = Achse grösserer Elastizität (Quadratisch, hexagonal oder rhombisch.) [1])

Er ist auch wie der Körper vom Schmelzpunkte 177—178° vollständig geruchlos. Wie schon erwähnt, ist er in kochendem Alkohol und Benzin leichter löslich als der hochschmelzende Körper, die Löslichkeit in Benzol und Eisessig ist die gleiche. In konzentrierter Schwefelsäure ist auch dieses Isomere vollständig farblos löslich.

---

[1]) Siehe vorhergehende Fussnote.

Darstellung des Oxims des Ketons vom Schmelzpunkte 177—178°.

Man löst 0,4 gr Hydroxylamin-chlorhydrat in sehr wenig Wasser, versetzt dann mit konzentriertem alkoholischen Kali bis zur alkalischen Reaktion und gibt diese Lösung zu einer siedenden Lösung des Ketons in Alkohol. Hierauf erwärmt man noch unter Rückfluss eine Stunde auf dem Wasserbade ohne zu kochen, lässt über Nacht stehen und wiederholt dieses Verfahren mit der gleichen Menge Hydroxylamin. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab, kristallisiert aus kochendem Eisessig zweimal um und trocknet im Toluolbad. Das so erhaltene reine Oxim zersetzt sich unter Aufkochen bei 265°.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,1253 gr Substanz gaben 9,6 ccm N. bei 26,5° und 745 mm.
II. 0,1440 gr Substanz gaben 11,0 ccm N. bei 25° und 742 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}ON$	Gefunden:
N = 7,73%	I. N = 8,27%
	II. N = 8,27%.

Das Oxim bildet mikroskopisch feine, weisse, kurze, flächenreiche Prismen, welche in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Wegen seines hohen Schmelzpunktes muss das Oxim ebenso wie das ihm zu Grunde liegende Keton dimolekular sein.

Darstellung des Semicarbazons des Ketons vom Schmelzpunkte 177—178°.

Bei der Darstellung dieses Semicarbazons verfährt man am besten so, dass man das Keton in nicht zuviel kochendem Alkohol löst, darauf die freie Semicarbazidbase unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig hinzugibt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein sehr feines, weisses Kristallpulver vom Zersetzungspunkte 259° aus. Dasselbe ist nur in kochendem Eisessig

löslich, wobei es aber grösstenteils in die Komponenten gespalten wird.

Da das rohe Semicarbazon von einer kleinen Menge Hydrazodicarbonamid verunreinigt war und wegen der leichten Spaltbarkeit im einzigen Kristallisationsmittel nicht mit Erfolg umkristallisiert werden konnte, so musste von einer Analyse abgesehen werden.

Darstellung des Oxims des Ketons vom Schmelzpunkte 142—143°.

Dieses Oxim wurde nach dem gleichen Verfahren dargestellt wie dasjenige des Körpers vom Schmelzpunkte 177—178°. Nur wurde hier nach beendigter Reaktion und Ausscheidung der Kristalle erst die Hälfte des Alkohols abgedampft und darauf erst abgesogen.

Es zeigte sich jedoch bald, dass das so erhaltene Reaktionsprodukt aus zwei Körpern besteht, die aber wegen ihrer verschiedenen Löslichkeit in heissem Alkohol gut von einander getrennt werden konnten.

Der bedeutend leichter lösliche Teil, der noch mehrmals für sich aus heissem Alkohol umkristallisiert wurde, entstand in bedeutend grösserer Menge als der schwer lösliche Körper. So wurde einmal aus 1 gr des Ketons 0,65 gr des ersteren und 0,35 gr des letzteren erhalten. Ein anderer Versuch gab aus 1,2 gr Keton 0,8 gr leicht- und 0,4 gr schwerlöslichen Körper.

Das leichter lösliche und in grösseren Mengen enthaltene Oxim ist nun, wie weiter unten gezeigt werden wird, dasjenige, das sich vom Keton mit dem Schmelzpunkte 142—143° ableitet und dessen Darstellung zunächst beschrieben werden sollte. Es zeigt den Schmelzpunkt 204—205°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0.2223 gr Substanz gaben 15,1 ccm N. bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}ON$:	Gefunden:
N = 7,73 %	N = 7,49 %.

Das Oxim kristallisiert in langen, dünnen, vierkantigen Prismen, die wie schon erwähnt, leicht in heissem Alkohol, in kaltem schwer, in Eisessig in der Kälte leicht löslich sind. Auch diesem Körper kommt auf Grund seines hohen Schmelzpunktes die dimolekulare Formel zu.

Bei näherer Untersuchung des neben dem eben beschriebenen Oxim entstandenen Körpers liess sich derselbe leicht aus heissem Eisessig umkristallisieren. Die sich ausscheidenden feinen, weissen Kristalle zeigten den Schmelzpunkt 265°. Es war also eine kleine Menge des Oxims des hochschmelzenden Ketons entstanden, was auch durch Mischschmelzpunkt genau nachgewiesen werden konnte.

Somit findet bei der Bildung des Oxims vom niedrigschmelzenden eine Umlagerung in das hochschmelzende Keton statt und der zuerst beschriebene Körper vom Schmelzpunkt 204—205° ist wirklich das sich vom niedrigschmelzenden ableitende Oxim.

Weitere Aenderungen der Versuchsbedingungen bei der Darstellung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns.

Da bei der Darstellung von Terpenkohlenwasserstoffen und überhaupt auch sonst beim Arbeiten mit denselben oft eine kleine Aenderung der Versuchsbedingungen der Reaktion im Resultat einen anderen Verlauf geben kann oder wenigstens als Nebenerscheinung sich andere Körper bilden, wie z. B. in dem Falle, als man ein Gemisch von Eucarvon und Jodmethyl auf Magnesium tropfen liess und die beiden isomeren Ketone entstanden, so sind im Verlaufe dieser Arbeit noch drei weitere experimentelle Aenderungen bei der Darstellung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns vorgenommen worden. Jedoch entstand in allen drei Fällen immer nur der Kohlenwasserstoff.

I. Versuchsänderung.

Das Grignard'sche Reaktionsgemisch wurde wie üblich durch Zutropfen von 25 gr Eucarvon zu Methylmagnesiumjodid (aus 35 gr Jodmethyl und 6 gr Magnesium bereitet) in

absolutem Aether dargestellt, welches dann aber aus einem sorgfältig getrockneten und mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Tropftrichter ganz tropfenweise einer verdünnten Schwefelsäure von 30% (genau 29,84%) zugegeben wurde. Letzere stand in einem Kältegemisch und wurde durch ein Rührwerk in Bewegung gehalten. Die Weiterverarbeitung geschah wie gewöhnlich.

Nach Abdestillieren des Aethers erhielt man ein Oel, das im Vakuum destilliert, sich als das Tetramethyl-cycloheptatriën herausstellte. Der Kohlenwasserstoff ist somit direkt entstanden:

Bad	mm Druck	Temperatur		
83	10	67		12,8 gr
84	—	68		
87	—	69	konstant	
89	—	70		
90	—	71		
91	—	72		

Rückstand reichlich Schmieren.

Die Redestillation (wie auch Destillation I aus einem Claisenkolben mit Glasperlen) zeigt nun deutlich die Entstehung des Kohlenwasserstoffs:

Bad	mm Druck	Temperatur	
77	10	65	
78	—	66	
82	—	67	konstant. 11,5 gr
85	—	68	
89	—	69	

Wegen der schlechten Ausbeute wurde dieses Verfahren zur Darstellung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns jedoch nicht angewandt.

II. Versuchsänderung.

Bei diesem Versuch wurde nun so verfahren, dass das Methylmagnesiumjodid — aus 23,5 gr Jodmethyl und 4,5 gr Magnesiumspäne — mittelst eines Hebers in 20 gr Eucarvon eingetragen wurde. Die Reaktion verläuft recht heftig und gut. Nach Beendigung derselben wurde über Nacht stehen gelassen und mit verdünnter Schwefelsäure wie üblich zersetzt und dann weiter behandelt.

Beim Abdestillieren des Aethers war auch wieder eine deutliche Wasserabspaltung zu bemerken, jedoch war ein fester Körper nicht entstanden, sondern nur das Tetramethyl-cycloheptatriën, was folgende Tabelle der Destillation veranschaulicht:

Bad	mm Druck	Temperatur	
89	14	70	10,4 gr
89	—	72	
90	—	73	
92	—	74	

Bei diesem Verfahren haben sich demnach keine neuen Resultate eingestellt.

III. Versuchsänderung.

Dieselbe wurde so ausgeführt, wie bei der Darstellung der isomeren Ketone beschrieben worden ist, also ein Gemisch von Eucarvon (20 gr) und Jodmethyl (23,5 gr) wirkte auf die unter absolutem Aether befindlichen Magnesiumspäne (4,5 gr) ein. Auch wurde vor dem Zersetzen über Nacht stehen gelassen. Die Zersetzung jedoch erfolgte dieses Mal mit verdünnter Salmiaklösung. Es zeigte sich nun schon beim Ab-

destillieren des Aethers, dass die zu erwartende Wasserabspaltung ganz unbedeutend erfolgte und kaum sichtbar war. Die nachfolgende Destillation unter vermindertem Druck bestätigte die ungenügende Wasserabspaltung, indem sich nämlich dabei sichtbare Dämpfe bildeten, die sich in der Vorlage zu Wassertropfen kondensierten. Auch war ein langsames Steigen der Temperatur ohne konstanten Siedepunkt zu bemerken:

Bad	mm Druck	Temperatur	
90	12	60	Langsames Steigen der Temperatur.
92	—	64	
96	—	67½	Wassertropfen in der Vorlage.
98	—	69	
100	—	70	10,0 gr
101	—	72	
102	—	75	
102	—	78	Steigt immer weiter.

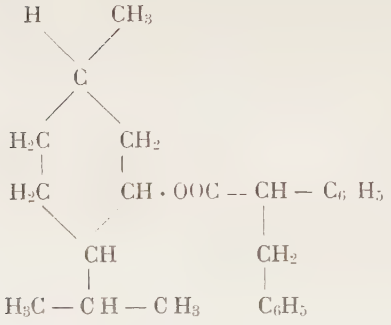
Es ist also beim Zersetzen mit Salmiak wieder der unbeständige, schon beim Destillieren im Vakuum Wasser abspaltende tertiäre Alkohol (trotz Stehens über Nacht vor der Zersetzung) entstanden.

Da Eucarvon und Jodmethyl gleichzeitig als Gemisch in Reaktion traten, so war ein Entstehen der beiden isomeren Ketone zu erwarten — eine Annahme, die auch ihre Bestätigung erfuhr.

II. Teil.

Die Menthylester der α-Phenylhydrozimmtsäure.

Theoretischer Teil.



α-Phenylhydrozimmtsäure Menthylester.

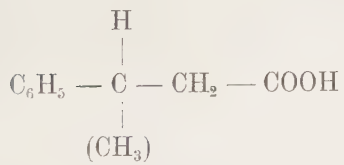
In der von Rupe und Busolt[1]) aufgestellten Tabelle der Menthylester der alkylierten und phenylierten Zimmt- und Hydrozimmtsäuren befanden sich zwei Ester, deren Drehung weit über das theoretisch Zulässige hinausging, was nachstehende Tabelle veranschaulicht:

[1]) A. **369**, 356 und Dissertation Busolt, Basel, 16. Febr. 1909.

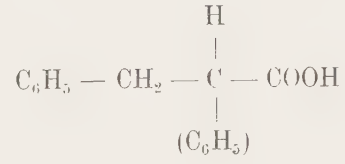
Menthylester der:	Schmelzpunkt	p.	d^{20}	α_D	$(\alpha)_D^{20}$
Zimmtsäure .	Siedepkt. 111°-112° bei $^1/_4$ mm	9,96	0,8900	-6°53,37′	-77,71°
Hydrozimmtsäure . . .	32°	9,92	0,8845	-5°8′	-58,48°
α-Phenylzimmtsäure . . .	81,5-82°	9,75	0,8937	-4°40′	-53,44°
α-Phenylhydrozimmtsäure.	67-68°	9,96	0,8932	*-7°40′*	*-86,04°*
β-Phenylzimmtsäure . . .	66-67°	9,92	0,8930	-3°21,65′	-37,92°
α-Methylzimmtsäure . . .	52°	9,94	0,8894	-3°23′	-62,60°
α-Methylhydrozimmtsäure .	41°	10,04	0,8875	-4°31,20′	-50,73°
β-Methylhydrozimmtsäure	47°	9,95	0,8874	*-7°9,06′*	*-80,96°*
β-Methylzimmtsäure . . .	82°	9,98	0,8929	-5°52,68′	-65,89°

Und zwar sind dies, wie zu sehen, die Menthylester der β-Methylhydrozimmtsäure und der α-Phenylhydrozimmtsäure.

Nun ist aber beiden Säuren ein asymetrisches Kohlenstoffatom eigen:



β-Methylhydrozimmtsäure



α-Phenylhydrozimmtsäure

Deshalb schien es nicht unmöglich, dass die racemische Säure durch die Vereinigung mit dem optisch aktiven Menthol in die aktiven Componenten zerlegt worden ist.

H. Rupe und Häussler[1]) ist es nun in der Tat vor einiger Zeit gelungen, bei der β-Methylhydrozimmtsäure durch Veresterung derselben mit Menthol und darauf folgender fraktionierter Kristallisation den Ester der d- sowie den der l-Säure getrennt und rein voneinander zu erhalten, welche dann bei der Verseifung mit verdünnter alkoholischer Kalilauge die optischen Antipoden lieferten.

Ihnen war es somit gelungen, zum ersten Male eine Säure vollständig durch Veresterung mit einem optisch aktiven Alkohol in die Komponenten zu spalten. In dem zu stark drehenden Menthylester lag, wie von vornherein angenommen werden musste, die Vereinigung der Linkssäure mit Menthol vor.

Die vollkommene Spaltung einer racemischen Säure in ihre aktiven Komponenten war, wie schon gesagt, vor Rupe und Häussler noch nicht gelungen. Jedoch muss hier auf eine Arbeit von Markwald und Mc. Kenzie[2]) hingewiesen werden, welche gefunden haben, dass beim Erhitzen der racemischen Mandelsäure mit Menthol auf 150° eine partielle Veresterung stattfindet. Der Grund hierzu ist die verschiedene Veresterungsgeschwindigkeit der optischen Antipoden. Es gelang nun den beiden Autoren zu zeigen, dass bei dem oben angegebenen Erhitzen der d-Mandelsäure-menthylester einerseits und l-Mandelsäure resultierten. Doch waren die Ausbeuten recht unbefriedigend, so erhielten sie aus 50 gr racemischer Säure 33,8 gr unverestert zurück und die erhaltenen aktiven Komponenten zeigten sehr schwache Drehungen, die erst durch Ueberführung der Säuren in die Magnesiumsalze, mehrmaliges Umkristallisieren derselben, sodann Umwandlung in die Cadmiumsalze und ebenfalls wieder häufiges Umkristallisieren auf einen höheren Betrag gebracht werden konnten.

---

[1]) Annalen 369, 324 u. Dissertation Häussler, Basel, 13. VII. 1910.
[2]) Markwald und Mc. Kenzie, Berichte 32, 2131.

Der Zweck nachfolgender Arbeit war nun die genaue Untersuchung des zweiten, durch seine hohe Drehung aus dem Rahmen der Tabelle herausfallenden Esters — des der α-Phenylhydrozimmtsäure, und der Einfluss des Menthols auf die Spaltbarkeit in die optischen Komponenten der Säure im ganz besondern.

Es muss gleich eingangs hervorgehoben werden, dass bei der ersten Darstellung, genau nach dem von Busolt angegebenen Verfahren, sofort zwei Ester erhalten wurden, die sich wesentlich voneinander unterschieden, sowohl äusserlich als auch in ihrem physikalischen Verhalten. So ist der Schmelzpunkt des einen 100—101°, der des andern 58—62°, der hochschmelzende ist ganz bedeutend schwerer löslich (was eine quantitative Löslichkeitsbestimmung später zeigen wird) usw. Es ist nun ein Rätsel geblieben, warum Busolt nur den einen Ester erhalten hat und zwar gerade den niedrigschmelzenden, schwerer rein zu erhaltenden. Jedoch muss er ihn auf jeden Fall vollständig einheitlich in Händen gehabt haben, da die von ihm gefundene Drehung sogar noch etwas höher ist als die jetzt gefundene. Busolt fand $(\alpha)\ \frac{20}{D} = -86{,}04°$, während jetzt als Höchstes $(\alpha)\ \frac{20}{D} = -85{,}67°$ erhalten wurde.

Es wurde daher mehrere Male peinlichst genau nach den Angaben von Busolt gearbeitet, aber immer waren die beiden Ester als Gemisch enthalten.[1])

Die Gegenwart von zwei sich scharf unterscheidenden Körpern liess nun erneut die Annahme zu, dass tatsächlich eine Spaltung der Säure erfolgt ist. Um nun die Ester voneinander zu trennen, wurde so verfahren, dass beim Umkristallisieren aus Alkokol eine reichliche Ausscheidung abgewartet und darauf abgesaugt wurde. Diese erste Ausscheidung enthielt zum grössten Teil den hochschmelzenden Ester, der für

[1]) Dass im Folgenden das Chlorid der Säure fast ausschliesslich mit Thionylchlorid dargestellt wurde, hat seinen Grund darin, dass mit Phosphorpentachlorid leicht Phosphorigsäureester entstand, der nicht enfernt werden konnte.

sich aus reichlich Alkohol umkristallisiert leicht rein und vollständig einheitlich zu erhalten war.

Die Mutterlauge der ersten Kristallisation des Gemisches enthielt nun vorwiegend den niedrigschmelzenden Ester, dessen vollständige Reindarstellung so erzielt wurde, dass immer eine kleine Ausscheidung abgewartet wurde, dann abgesaugt, wieder stehen gelassen, wiederum abgesaugt und so fort bis zum konstanten Schmelzpunkt und zur konstanten Drehung.

Nachdem nun die genaue Trennung der Ester gelungen war, wurden dieselben nach der Vorschrift von Häussler[1]) verseift. Jedoch zeigte es sich nun, dass immer fast optisch inaktive Säuren erhalten werden konnten, auch wenn mit ganz verdünnter alkoholischer Kalilauge gearbeitet wurde, wobei wiederum die Ausbeute an Säure stark zurückging. Als höchste Drehung fanden wir bei einer Säure, die durch Verseifen des Menthylesters mit Bariumhydroxyd erhalten worden war, $\alpha_D = -1{,}6^0$.

Diese Resultate zwangen uns, um den Beweis der vollständigen Spaltung der racemischen α Phenylhydrozimmtsäure mit Menthol zu erbringen, einen andern Weg einzuschlagen. Derselbe gründete sich darauf, dass man die Menthylester der optisch aktiven Säuren darstellt und ihre Identität mit den aus der racemischen Säure erhaltenen feststellt und beweist. Gleichzeitig gewann die Ansicht, dass die optisch aktiven Säuren augenscheinlich durch das starke Alkali racemisiert werden, an Wahrscheinlichkeit. Eine Tatsache, die übrigens schon öfters bemerkt wurde.

Beim Aufbau einer Verbindung des asymetrischen Kohlenstoffatoms aus symetrischem Material, wie im gegebenen Fall die α-Phenylhydrozimmtsäure, wird niemals ein optisch aktives Produkt erhalten. Eine so gewonnene Verbindung stellt stets ein optisch inaktives Gemenge der beiden enantiomorphen Formen respektive eine Racemform dar.

[1]) Häussler, Dissertation Basel 1910, Seite 65.

Zur Zerlegung — Spaltung — von solchen Racemverbindungen besitzen wir eine Reihe von Methoden, die sich alle in folgende zwei Gruppen einteilen lassen:

1. Spaltung ohne chemischen Eingriff in das zu spaltende Racemat.

2. Spaltung mit Hilfe eines chemischen Eingriffs in das zu spaltende Racemat.

Zur ersteren Methode gehört die von Pasteur bei der Zerlegung der Traubensäure in ihre optischen Komponenten angewandte „mechanische Methode".

Dieselbe besteht darin, dass sich beim Kristallisieren mancher Racemate unter Umständen die Kristalle der l- und d-Modifikation nebeneinander ausscheiden, so dass sie — kenntlich an ihrer enantiomorph hemiedrischen Ausbildung — durch mechanisches Auslesen von einander getrennt werden können.

Die Spaltungsmethoden mit Hilfe eines chemischen Eingriffs in das zu spaltende Racemat zerfallen nun ihrerseits in zwei Arten. Erstens wird die Spaltung des Racemats durch Kombination mit einem optisch aktiven Körper erreicht und zweitens durch Zerstörung der einen optisch aktiven Komponente.

Im ersten Fall ist folgendes zu bemerken: Die Trennung der beiden in einer Racemverbindung enthaltenen optischen Antipoden voneinander bietet insofern gewisse Schwierigkeiten als beide weder im chemischen noch im physikalischen Verhalten — von der Drehungsrichtung und der Kristallhemiedrie abgesehen — Unterschiede aufweisen. Diese Uebereinstimmung ist eine Folge ihrer Spiegelbildnatur. Um demnach eine Basis für die Trennung zu gewinnen, muss man ihre Spiegelbildnatur aufheben, und dies lässt sich bewerkstelligen durch Kombination des betreffenden Racemats mit einem optisch aktiven Körper.

Auf die Spaltung racemischer Basen und Säuren nach diesem Prinzip mit Hilfe der Salzbildung war diese von Pasteur entdeckte Methode lange Zeit ausschliesslich beschränkt, bis neuerdings durch Erlenmeyer[1]) und Neu-

[1]) Erlenmeyer, Berichte 36, 976 (1903).

berg[1]) auch für andere Racemverbindungen und andere Kondensationsprodukte (Anile und Hydrazone) angewandt worden ist.

Pasteur kombinierte bei seinen Arbeiten, wenn es sich um die Spaltung einer Säure handelte, dieselbe mit einer optisch aktiven Base (z. B. mit Alkaloiden) und umgekehrt, wenn es galt eine Base in die optischen Komponenten zu zerlegen, dieselbe mit einer aktiven Säure.

Bei der auch von Pasteur gefundenen Spaltungsmethode — auf der Zerstörung der einen optischen Komponente beruhend — ist folgende Erscheinung massgebend: Lässt man in der Lösung einer Racemverbindung gewisse Organismen, besonders Spaltpilze vegitieren, so findet in vielen Fällen eine Aktivierung der Lösung statt, die dadurch verursacht wird, dass der betreffende Spaltpilz die eine optisch aktive Komponente zerstört, während die andere intakt bleibt, oder wenigstens langsamer angegriffen wird. Die Verschiedenheit im Verhalten von Organismen gegen die d- und l-Formen eines Körpers ist darauf zurückzuführen, dass die Organismen selbst aus optisch aktiven Molekülen aufgebaut sind. Einer optisch aktiven Substanz gegenüber sind aber die beiden enantiomorphen Formen nicht mehr gleichwertig.

In vorliegendem Falle bediente man sich der Alkaloidspaltungsmethode, die auch bei der Säure gelang. In diesen Versuchen gab das neutrale Strychninsalz einzig und allein Resultate. Versucht wurden ausserdem Brucin, Cinchonin, Chinin etc. und zwar immer das neutrale, wie das saure Salz. So wurden dann auch die beiden optischen Antipoden der Säure erhalten. Die Zerlegung des Strychninsalzes wurde durch mehrstündiges Schütteln auf der Maschine mit Magnesiumoxyd und Wasser glatt und vollständig erreicht und auf diesem Wege sozusagen die synthetischen Menthylester dargestellt, die sich als ganz analog denen aus der racemischen Säure erwiesen. So wurde erhalten aus der Linkssäure der Ester vom Schmelzpunkt 58—62°:

[1]) Neuberg, Berichte 36, 1192 (1903).

Schmelzpunkt	p	d_{20}	α_D	$(\alpha)_D^{20}$
Ester aus akt. l-Säure 58—62°	10,02	0,8897	- 7,95°	- 89,06°
Ester aus racemischer Säure 58—62°	9,96	0,8901	- 7,66°	- 86,04°

und aus der Rechtssäure der Ester vom Schmelzpunkt 100-101°:

Schmelzpunkt	p	d_{20}	α_D	$(\alpha)_D^{20}$
Ester aus akt. d-Säure 100—101°	9,97	0,8904	- 1,95°	- 21,97°
Ester aus racemischer Säure 100—101°	9,75	0,8902	-1,91°	- 21,97°

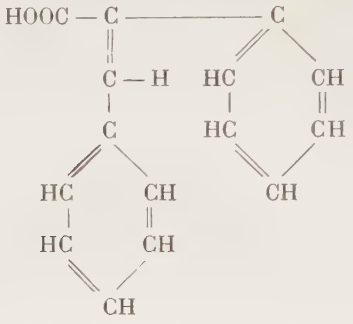
Der Unterschied in der spezifischen Drehung der Ester vom Schmelzpunkt 58-62° ist wohl bei der hohen Drehung nicht weiter in Betracht zu ziehen.

Somit ist es also gelungen zu beweisen, dass auch bei der α-Phenylhydrozimmtsäure beim Verestern mit Menthol eine vollständige Spaltung der Säure in d- und l-Säure erzielt wird und der Weg über den Menthylester eine neue Methode der Spaltung optisch aktiver Säuren (anscheinend besonders in der Zimmtsäurereihe) neben den schon bekannten, wie die Spaltung mit Alkaloiden, Pilzen und der mechanischen, darstellt.

Experimenteller Teil.

I. Kapitel.

Darstellung der α-Phenylzimmtsäure nach Posner[1]).



α-Phenylzimmtsäure.

Das Posner'sche Verfahren stellt eine wesentliche Verbesserung der schon bekannten Synthese der α-Phenylzimmtsäure von Oglialoro[2]) dar. In vorliegender Arbeit wurde immer nach ersteren Verfahren gearbeitet.

100 gr phenylessigsaures Natron wurden mit je 70 gr frisch destilliertem Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in einem Jenenser Rundkolben zusammengebracht und auf dem Wasserbade 240 Std. am Kühlrohr erhitzt. Letzteres wurde sorgfältig mit einem Chlorcaliumrohr verschlossen.

Die zu Anfang des Erhitzens dunkelbraun gefärbte schwer bewegliche Flüssigkeit fängt nach wenigen Tagen schon an an den Rändern des Kolbens Kristalle auszuscheiden und ist nach 10 Tagen zu einem Kuchen erstarrt, der oft so hart war, dass man ihn nur durch Zerschlagen des Kolbens erhalten konnte. Darauf wurde unter Anfeuchtung mit etwas

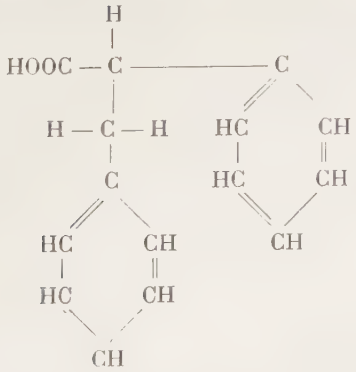
[1]) Posner, Journal f. pr. Ch. 82, 437.
[2]) Oglialoro, Gaz. chem. it. 27, (2) 49.

warmem Wasser sorgfältig zerrieben. Das Natriumsalz der α-Phenylzimmtsäure ist im Wasser sehr wenig löslich, sodass zur Gewinnung der freien Säure eine Lösung des Salzes nicht hergestellt wurde, sondern dasselbe in Wasser suspendiert, auf dem Wasserbade ordentlich erhitzt und dann mit konzentrierter roher Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt wurde. Die so erzielte Umsetzung geht glatt und quantitativ, wenn man nach Zugabe von Salzsäure noch ca. eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dabei öfters rührt. Darauf wird abgesaugt und aus Alkohol zwei bis drei Mal umkristallisiert, die reine Säure schmilzt dann bei 169—170,5°.

Es ist zu bemerken, dass man die Säure am schnellsten und besten rein erhält, wenn man sie nach jeweiligem Umkristallisieren erst an der Luft auf Fliesspapier und dann erst auf dem Wasserbade trocknet. Die ziemlich leichte Löslichkeit der Säure in Alkohol lässt mit Recht grössere Verluste befürchten (ich erhielt aus den oben angegebenen Mengen anfangs nur 43 gr reine Säure), die jedoch nicht eintreten, wenn man die Mutterlauge aufarbeitet und die so meist stark gelb gefärbte Säure unter Zusatz von Tierkohle für sich umkristallisiert.

Man erhält so fast die quantitativen Ausbeuten.

Darstellung der α-Phenylhydrozimmtsäure.



α-Phenylhydrozimmtsäure.

Für die Reduktion der α-Phenylzimmtsäure zur Hydrosäure mit Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung wurden verschiedene Versuchsbedingungen studiert, die alle das gewünschte Resultat lieferten, jedoch waren die Ausbeuten verschieden:

1. 10 gr α-Phenylzimmtsäure wurden in sodaalkalischer Lösung unter portionenweiser Zugabe von insgesamt 150 gr Amalgam 27 Stunden auf der Maschine geschüttelt.

Ausbeute = 7,85 gr.

2. Hierbei wurde so verfahren, dass die in Sodalösung suspendierten 10 gr Säure unter starkem Rühren so lange mit Amalgam versetzt wurden, bis kein weiterer Verbrauch mehr eintrat, dabei wurde mit Wasser gekühlt.

Ausbeute = 8 gr.

3. Wie Verfahren 2, nur dass das sich bildende Alkali durch langsames Zutropfen von verdünnter Salzsäure abgestumpft wurde.

Ausbeute = 8,25 gr.

4. Ebenfalls wie Verfahren 2, nur dass man bei einer Temperatur von 50° reduzierte.

Ausbeute = 8,25 gr.

5. Die Verfahren wiederholte man mit grösseren Mengen, jedoch ging dabei die Ausbeute wesentlich zurück.

6. Als brauchbarste Reduktionsmethode erwies sich nun folgendes Verfahren, das auch während der ganzen Arbeit zur Anwendung kam:

10 gr α-Phenylzimmtsäure suspendiert man in annähernd 200 ccm verdünnter Sodalösung, erwärmt eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, kühlt bis auf Zimmertemperatur ab und gibt noch etwas Wasser dazu. Dann wird das Amalgam unter starkem Turbinieren und Durchleiten eines konstanten, nicht sehr heftigen Kohlensäurestromes in Stücken allmählich dazugegeben, bis kein Verbrauch mehr eintritt, was nach ca. 8—10 Stunden immer der Fall war. Die zur Reduktion erforderliche Menge Amalgam schwankte zwischen 145 bis 200 gr.

War die Reduktion beendigt, so wurde erst angesäuert (mit roher konzentrierter Salzsäure), dann wieder sodaalkalisch gemacht und nun unter Zusatz von Eisstückchen so lange mit jeweils wenigen Tropfen Permanganat versetzt, bis die Rotfärbung ca. eine halbe Stunde deutlich sichtbar blieb (hierbei wird die eventuell nicht reduzierte ungesättigte α-Phenylzimmtsäure oxydiert und es resultiert nur reine Hydrosäure). War dies der Fall, so entfernte man die Färbung durch Zugabe weniger Tropfen Natriumbisulfitlösung und dampfte dann auf ein kleineres Volumen auf dem Wasserbade ein und filtrierte. (Es sind immer minimale Mengen von Stilben durch CO_2 Abspaltung bei der Kondensation entstanden, die sich beim Umkristallisieren der α-Phenylzimmtsäure nicht entfernen lassen).

Das so in klarer Lösung erhaltene Natriumsalz der α-Phenylhydrozimmtsäure wird nun recht sorgfältig in Eis gekühlt und daraus die freie Säure durch Zersetzen mit roher konzentrierter Salzsäure erhalten. Da dieselbe sich meistens in nicht ganz fester Form ausscheidet, so wird noch über Nacht in den Eisschrank gestellt und dann abgesogen. Die rohe Säure bildet weisse recht harte Klumpen.

Die Rohausbeute bei diesem Verfahren belief sich bei 10 gr Ausgangsmaterial immer auf mindestens 9 gr.

Zum Umkristallisieren der α-Phenylhydrozimmtsäure, wurde dieselbe erst in kochendem Wasser (pro 1 gr Säure 4.5 ccm Wasser) suspendiert und darauf mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und die dabei entstehende Trübung durch vorsichtiges Zusetzen von Alkohol fast ganz zum Verschwinden gebracht. Mit dem Glasstab etwas gekratzt und ca. 3 Tage in den Eisschrank gestellt.

Die so in schönen weissen Kristallen erhaltene Hydrosäure wird abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Sie besitzt den Schmelzpunkt 88—89°, der auch nach nochmaligem Kristallisieren in derselben Weise nicht höher erhalten wurde.

Auch hier ist zu bemerken, dass man beim ruhigen Verdunstenlassen der Mutterlauge an der Luft fast alle Säure gewinnen kann, und dass bei der Reduktion die jeweilige Menge von 10 gr der α-Phenylzimmtsäure nicht überschritten

werden darf, da die Ausbeute beim gleichzeitigen Arbeiten mit grösseren Mengen zurückgeht.

Darstellung des Chlorides der α-Phenylhydrozimmtsäure.

$(C_6H_5)\ CH_2 - CH\ (C_6H_5)\ CO\ Cl.$

Bei der Darstellung des Chlorides der α-Phenylhydrozimmtsäure wurde nach zwei Verfahren gearbeitet. Einmal chlorierte man mit Phosphortrichlorid. Hierbei wurden 10 gr der ungesättigten Säure mit der doppelt berechneten Menge Phosphortrichlorid in einem Rundkölbchen bei Ausschluss von Feuchtigkeit im Wasserbade ca. eine halbe Stunde auf ungefähr 60° erhitzt. Es ist zu bemerken, dass diese Temperatur nicht wesentlich überschritten werden darf, da sonst leicht Salzsäureanlagerungen eintreten können. Am Boden des Kolbens scheidet sich die phosphorige Säure als gelbe Masse ab. Nach beendigter Reaktion wurde das Chlorid in absolutem Äther aufgenommen, mehrere Stunden unter Zusatz von etwas Chlorcalcium sich selbst überlassen, und die ätherische Lösung von der ausgeschiedenen phosphorigen Säure abgegossen. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man das Chlorid als schweres gelbes Öl, das im Vakuum eine halbe Stunde auf 70—80° erwärmt wurde, um die letzten Anteile von Phosphortrichlorid zu entfernen.

Da das α-Phenylhydrozimmtsäurechlorid nicht untersetzt destilliert werden kann, so wurde es nicht weiter gereinigt.

Bei der zweiten Darstellungsweise, wurde an Stelle von Phosphortrichlorid Thionylchlorid angewandt, was eine wesentliche Vereinfachung des ganzen Verfahrens darstellt. Auch erhielt man dabei ein reineres Produkt, wie bei der ersten Darstellung insofern, als beim Arbeiten mit Phosphortrichlorid gerne Spuren von phosphoriger Säure zurückbleiben und dieselben bei der Veresterung Phosphorigsäureester bilden, die zu entfernen nicht möglich war.

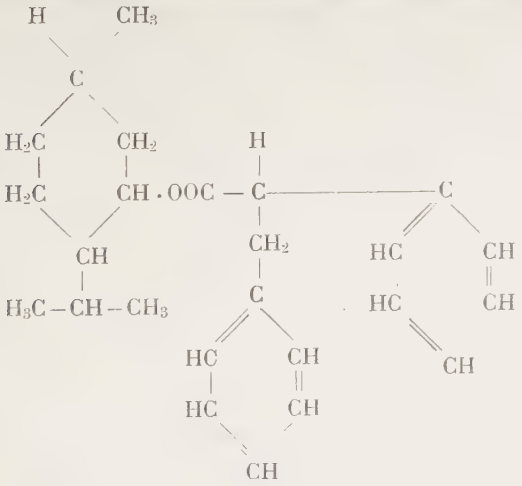
Nachdem die Darstellung mit Thionylchlorid einmal ausgearbeitet war, wurde in vorliegender Arbeit ausschliesslich dasselbe angewandt. Es gestaltet sich folgendermassen:

$$C_6H_5CH_2 - CH\ (C_6H_5)\ COOH + SO\ \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} = C_6H_5CH_2 - CH - (C_6H_5)\ COCl + SO_2 + HCl.$$

11,5 gr Hydrosäure werden mit 12 gr Thionylchlorid (das von C. A. F. Kahlbaum in den Handel gebrachte Thionylchlorid kann direkt verwendet werden) unter Rückfluss eine halbe Stunde leicht auf dem Wasserbade gekocht. Hierbei gibt es eine starke Salzsäure und SO_2-Entwicklung. Die Säure löst sich vollständig und rasch im Thionylchlorid. Es ist sehr wichtig, dieses Erhitzen nicht lange auszudehnen (entgegen manchen Literaturangaben), da durch unnütz lange Erwärmung die später darzustellenden Ester eine gelbe Färbung erhalten, die trotz der verschiedensten Reinigungsversuche nicht zu entfernen ist. Nach beendigter Reaktion wird das überschüssige Thionylchlorid einfach durch Evakuiren unter gleichzeitigem leichten Erwärmen auf dem Wasserbade (ca. eine $^3/_4$ Stunde) entfernt.

So wurden 15 gr Chlorid erhalten.

Darstellung der beiden *a*-Phenlyhydrozimmtsäure-Menthylester.



a-Phenylhydrozimmtsäure-Menthylester.

Wie schon eingangs im theoretischen Teil erwähnt, entstehen zwei Menthylester der α-Phenylhydrozimmtsäure bei der Veresterung nebeneinander als Gemisch. Die Darstellung ergibt sich wie folgt:

45 gr Menthol und 45 gr Pyridin (mit Erfolg ist nur Pyridin I von C. A. F. Kahlbaum zu verwenden) werden in trockenem Benzol gelöst und unter Umschütteln allmählich mit 57 gr α-Phenylhydrozimmtsäurechlorid in Benzollösung versetzt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluss wurde das überschüssige Pyridin und das Benzol sorgfältig mit Wasserdampf abgeblasen, was ca. drei Stunden beansprucht. Nach Erkalten scheidet sich im Kolben eine dicke Kristallmasse aus, die in Äther aufgenommen erst mit verdünnter Salzsäure (wegen eventuellen Spuren Pyridin's), darauf mit Soda (wegen eventuell unveränderter Säure) sorgfältig durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Man lässt den Äther zur Hälfte abdestillieren und dunstet den Rest an der Luft ein.

Das so erhaltene Gemisch der beiden Menthylester besteht aus schönen weissen Kristallen, die nun zur Trennung einer fraktionierten Kristallisation unterzogen werden.

Zuerst wird das Gemisch aus wenig Alkohol umkrystallisiert (eventuell unter Zugabe von Tierkohle), abgesogen und in dem dreifachen als zur Lösung nötigen Volumen wiedergelöst. Über Nacht lässt man stehen. Am nächsten Morgen haben sich dann prachtvolle weisse, glänzende, filzige Nadeln ausgeschieden, die abgesaugt fast nur reinen schwerlöslichen Ester enthalten. Diese Fraktion noch 2—3 Mal für sich aus Alkohol umkrystallisiert liefert den reinen Ester vom Schmelzpunkte 100—101°.

In der Mutterlauge der Kristallisation aus dem dreifachen Volumen Alkohol ist nun der leicht lösliche, durch nicht unbedeutende Mengen des schwer löslichen Esters verunreinigt, enthalten. Zu seiner Reindarstellung wird zunächst die ganze Flüssigkeit eingedunstet (am besten auf der Dampfheizung) und der Rückstand in nicht zu wenig Alkohol gelöst, eine kleine Ausscheidung darauf abgewartet, abgesogen, die Mutter-

lauge wieder bis zu einer geringen Ausscheidung stehen gelassen, darauf wieder abgesogen und das so lange wiederholt, bis der Schmelzpunkt und die Polarisation einen konstanden Punkt erreicht hatten.

So wurde nach der sechsten Kristallisation eine Drehung von $(\alpha)\ {}^{20}_{D} = -84{,}99^{0}$ erhalten und nach der siebenten erhielt man als maximale und konstante Drehung $(\alpha)\ {}^{20}_{D} = -85{,}67^{0}$.

Der Schmelzpunkt bleibt schon bei den drei letzten Kristallisationen konstant und ist für den reinen Körper gleich 58 – 62°, der in schönen weissen Blättchen kristallisiert. Es ist dieses derselbe Ester, den auch Busolt, unter Übersehen des hochschmelzenden, erhalten hat. Zwar gibt Busolt den Schmelzpunkt auf 67—68° an, jedoch muss bemerkt werden, dass man bei etwas zu schnellem Erhitzen leicht diesen Schmelzpunkt findet, während ich bei sehr vorsichtigem Erwärmen auch bei einem von Busolt dargestellten Präparat immer bei 58—62° ein Schmelzen beobachtete.

α-Phenylhydrozimmtsäure-menthylester vom Schmelzpunkt 100—101°.

Dieser Ester ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in kochendem. In Benzol ist die Löslichkeit etwas grösser.

Löslichkeitsbestimmung in kaltem Alkohol:

Genau 1 gr des reinen Esters wurde mit genau 20 gr Alkohol eine Stunde auf der Maschine geschüttelt, darauf genau 10 gr Alkohol dazugegeben und weiter 1½ Stunden geschüttelt. Der ungelöste Teil wurde abfiltriert, das Filtrat eingedunstet und beides nach sorgfältigem Trocknen im Exsikkator zur Wägung gebracht. Es gab folgende Resultate:

Gelöst waren:	0,18 gr in 30 gr Alkohol.
Filterrückstand:	0,82 gr
Summa =	1,00 gr

Somit ist ein Teil Ester vom Schmelzpunkte 100—101° in 166 Teilen Alkohol löslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1718 gr Substanz gaben 0,1395 gr H_2O und 0,5160 gr CO_2
II. 0,1850 gr Substanz gaben 0,1501 gr H_2O und 0,5584 gr CO_2

Berechnet für $C_{25}H_{32}O_2$	Gefunden:
C = 82,36 %	I. C = 81,91 %
	H = 9,08 %
H = 8,86 %	II. C = 82,32 %
	H = 9,07 %

Polarisation des Esters:

Gewicht der Substanz . . . . = 1,3848 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels (Benzol) . . . . = 13,8738 gr
$p = 9{,}75$
$d^{20} = 0{,}8902$

Ablesung:	Daraus berechnet:
$\alpha D = -1{,}91^0$	$(\alpha)_D^{20} = -21{,}97^0$.

α-Phenylhydrozimmtsäure-Menthylester vom Schmelzpunkte 58—62°.

Dieser Ester nun ist, wie schon seine Reindarstellung erhellt, in kaltem, sowie kochendem Alkohol bedeutend leichter löslich als der hochschmelzende. Auch in Benzol löst er sich bedeutend leichter.

Löslichkeitsbestimmung in kaltem Alkohol:

Genau 1 gr des reinen Esters wurde mit genau 10 gr Alkohol zusammen auf der Maschine 1 Stunde geschüttelt, darauf noch weitere 5 gr Alkohol dazugegeben und noch 1½ Stunden geschüttelt. Der ungelöste Teil wurde wieder filtriert, das Filtrat eingedunstet, beides sorgfältig im Exsikkator getrocknet und zur Wägung gebracht. Es gab folgende Resultate:

Gelöst waren: 0,47 gr in 15 gr Alkohol
Filterrückstand: 0,53 gr
Summa = 1,00 gr

Somit ist ein Teil des Esters vom Schmelzpunkte 58—62° in 32 Teilen Alkohol löslich. Das Löslichkeitsverhältnis gegen-

über dem hochschmelzenden Ester stellt sich demnach auf $^5/_1$. Nachdem der Körper mit dem Busolt'schen Ester durch Mischschmelzpunkt identifiziert war, wurde von einer Analyse abgesehen.

Polarisation des Esters:

Gewicht der Substanz . . . . = 1,4000 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels (Benzol) . . . . = 13,9369 gr
p = 10,04 %
$^d20$ = 0,8901

Ablesung:	Daraus berechnet:
$\alpha_D = -7{,}66°$	$(\alpha)_D^{20} = -85{,}67°$

Verseifung der beiden α-Phenylhydrozimmtsäure-Menthylester.

I. Verseifungsversuche des Esters vom Schmelzpunkte 100—101°.

a) In einer verdünnten alkoholischen Kalilauge, die so dargestellt war, dass 9 ccm konzentrierten alkoholischen Kalis mit 18 ccm Alkohol verdünnt wurden — also im Verhältnis von 1 : 2, kochte man 3 gr des Esters $^5/_4$ Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade. Hierauf wird sodaalkalisch gemacht und zur Entfernung des wasserdampfflüchtigen freigewordenen Menthols längere Zeit auf dem Wasserbade eingedampft, nach dem Erkalten vier bis fünf Mal sorgfältig ausgeäthert, wieder eingedampft und wieder mehrmals ausgeäthert. Hierauf wurde eine Probe des Natriumsalzes in der gerade vorhandenen Konzentration polarisiert. So wurde eine Rechtsdrehung von $\alpha_D = +0{,}04°$ erhalten. Das Ausfällen der freien Säure geschah unter Zugabe von Eisstückchen mit konzentrierter roher Salzsäure, die Säure abgesogen und im Exsikkator getrocknet.

Die so erhaltenen 1,2 gr Säure wurden in 12 ccm Alkohol gelöst und polarisiert.

Resultat: $\alpha_D = +0{,}10^0$

Schmelzpunkt $= 90^0$.

b) 3 gr des Esters wurden mit einer ca. 5 % alkoholischen Kalilauge (3 ccm alkalische Kalilauge + 19 ccm Alkohol) $^5/_4$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht.

Die Weiterbehandlung geschah, wie es bei Versuch a beschrieben ist.

Resultate:

Polarisation des Natriumsalzes . . . $\alpha_D = +0{,}04^0$

Polarisation der Säure (0,9 gr Säure in 11 ccm Benzol) . . . . . $\alpha_D = +0{,}05^0$

Ausbeute = 0,9 gr.

c) 3 gr des Esters wurden mit einer ca. 2 % alkoholischen Kalilauge (3 ccm alkoholisches Kali und 40 ccm Alkohol) 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Weiterbehandlung wie oben.

Da hierbei die ganze Ausbeute nur 0,2 gr an freie Säure betrug, konnte nicht polarisiert werden.

d) 3 gr des Esters wurden mit 5 ccm einer 25 % Schwefelsäure und Alkohol bis zur Lösung in der Wärme (es waren 25 ccm nötig) 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die Weiterbehandlung wie oben.

Die Ausbeute bestand nur in geringen Spuren = 0,10 gr.

e) 3 gr des Esters wurden mit einer 75 % Schwefelsäure und Alkohol bis zur Lösung in der Wärme 4 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Weiterbehandlung wie beschrieben.

Ausbeute = 0,08 gr.

II. Verseifungsversuche des Esters vom Schmelzpunkte 58—62°.

a) Die Verseifung wurde genau so ausgeführt wie im Absatz a der Versuche mit dem hochschmelzenden Ester.

Resultate:

Die Drehung war eine kaum wahrzunehmende Linksdrehung.

Ausbeute = 1,3 gr (aus 3 gr Ester)
Schmelzpunkt = 89—90°.

Infolge dieser gleich negativen Ergebnisse, wurde von einer weiteren Durchführung der anderen schon beschriebenen Verseifungen abgesehen und folgender Versuch gemacht:

b) 3 gr des Esters wurden in warmem Alkohol gelöst, wozu eine gesättigte Lösung von 1 gr Bariumhydroxyd in Wasser gegeben und $2^1/_2$ Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht wurde. Nach $1^1/_4$-stündigem Sieden zeigte eine Probe jedoch, dass schon alles Alkali verbraucht war, infolgedessen gab man noch einige Kristalle Bariumhydroxyd und etwas Wasser hinzu. Nach Ablauf der $2^1/_2$ Stunden reagierte das Reaktionsgemisch darauf noch deutlich alkalisch.

Die Weiterbehandlung geschah in der schon angegebenen Weise.

Ausbeute = 0,12 gr.

c) Wegen der geringen Ausbeute beim Versuch b wurde derselbe nochmals mit 3 gr des Esters wiederholt, nur wurde 4 Stunden gekocht.

Resultate: Ausbeute = 0,13 gr.

Die bei Versuch b und c erhaltenen Säuren wurden nun vereinigt und als 10 % Lösung in Benzol polarisiert:

$$\alpha_D = -1{,}6^0$$

$$(\alpha)\,\overset{20}{D} = \text{ca. } -17{,}0^0.$$

Die so erhaltene Drehung ist demnach die höchste, die bei der Verseifung der α-Phenylhydrozimmtsäure-Menthylester gefunden werden konnte.

Wie schon im theoretischen Teil gesagt, konnte die Drehung von $\alpha_D = -1{,}60^0$ niemals das Maximum des Drehungsvermögens der l-α-Phenylhydrozimmtsäure darstellen, so dass man, um den Beweis der vollständigen Spaltung der α-Phenylhydrozimmtsäure in ihre optischen Antipoden durch das Menthol zu erbringen, die Ester synthetisch d. h. aus der d- und l-Säure darstellen musste, was im Kapitel II seine experimentelle Beschreibung findet.

II. Kapitel.

Nach dem in Kapitel I Gesagten ergab sich die Notwendigkeit einer Spaltung der α-Phenylhydrozimmtsäure in ihre optischen Komponenten. Es wurde als Nächstes die Pasteur'sche Alkaloidspaltungsmethode angewandt, wobei gleichzeitig Versuche mit folgenden Alkaloiden angesetzt wurden: a) Cinchonin, b) Brucin, c) Strychnin, d) Chinin, und zwar von jedem der genannten sowohl das neutrale, wie auch das saure Salz.

Der einzige von den acht angegebenen Versuchen, der wirklich Kristalle ergab, war das neutral angesetzte Strychninsalz. Alle andern gaben nur Schmieren und waren somit für diese Spaltung nicht zu verwenden.

Darstellung der Strychninsalze der α-Phenylhydrozimmtsäure.

Im Verlaufe vorliegender Arbeit musste natürlicherweise die Darstellung der Strychninsalze der α-Phenylhydrozimmtsäure sehr oft wiederholt werden und hat es sich herausgestellt, dass die Spaltung der Säure durch Strychnin am günstigsten verläuft, wenn man jeweils von nicht mehr als 10 gr der Säure ausgeht. Man setzt also am praktischsten mehrere 10 gr Portionen nebeneinander an, wo dann nach der ersten Kristallisation die zusammengehörigen Fraktionen vereinigt werden können.

10 gr α-Phenylhydrozimmtsäure werden, wie beim Umkristallisieren derselben, in kochendem Wasser suspendiert (4,5 ccm Wasser pro 1 gr Säure), mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann bis zum Verschwinden der Trübung vorsichtig mit Alkohol versetzt. Darauf wird nun wieder bis zum Sieden erwärmt und ziemlich rasch unter andauerndem Schütteln mit 14,6 gr Strychnin versetzt. Es hat sich ab und zu gezeigt, dass, wenn alles Strychnin zugegeben war, das vorher natürlich

sorgfältig gepulvert sein muss, leicht eine kleine Menge ungelöst zurückbleibt, deshalb wurde immer auf dem Wasserbade unter Rückfluss bis zur vollständigen Lösung gekocht. Dann auf Zimmertemperatur abgekühlt und die sich auch hierbei wieder zeigende Trübung durch vorsichtiges Zugeben von Alkohol fast vollständig zum Verschwinden gebracht, mit dem Glasstab gekratzt (recht schön wirken Impfkristalle) und schon nach wenigen Minuten beginnt eine dicke, nachher zu einem Brei erstarrende Ausscheidung der Strychninsalze, die, nach ca. 4 Stunden abgesaugt, natürlich ein Gemisch der beiden zu erwartendem Salze enthält, das aber zum grösseren Teil aus dem schwerer löslichen besteht.

Die Verbrennung gab folgendes Resultat:

0,17 11 gr Substanz gaben — 7,7 ccm N. bei 738,5 mm und 15°,

berechnet für $C_{36}H_{36}O_3N_2$	gefunden:
N = 5,15 %	N = 5,09 %

Einen Schmelzpunkt zeigte das Strychninsalz nicht, sondern es beginnt oberhalb 115° sich zu zersetzen. Somit war man dieses einfachsten Mittels zur Bestimmung der Reinheit bei der folgenden fraktionierten Kristallisation beraubt, so dass eine Probe des Salzes jedesmal polarisiert und bis zur konstanten Drehung umkristallisiert wurde. Es zeigte sich jedoch bald, dass auch die konstante Drehung des Strychninsalzes für die optische Reinheit der später zu gewinnenden Säure nicht massgebend war. Infolgedessen wurde nach jeder Kristallisation das noch in der Mutterlauge enthaltene Strychninsalz zerlegt und die freie Säure polarisiert. (Ueber die Zerlegung des Strychninsalzes siehe nächstes Kapitel).

Trennung der beiden Strychninsalze.

Es wurden 4 Portionen à 10 gr Säure in der weiter oben beschriebenen Art mit Strychnin angesetzt, die reichliche erste Ausscheidung abgesaugt und die Mutterlauge auf der Dampfheizung langsam eingedunstet. Das stellt nun ganz im Rohen die Trennung dar. Jede dieser beiden Fraktionen wird nun für sich weiter behandelt.

a) Die erste Ausscheidung wird nach dem Absaugen direkt, ohne zu trocknen, in reichlich Alkohol bei häufigem Schütteln kalt gelöst, filtriert, darauf vorsichtig mit Wasser bis zur ganz leichten Trübung versetzt, mit dem Glasstab gekratzt und stehen gelassen. Die reichlich erfolgende Ausscheidung wird über Nacht stehen gelassen, abgesaugt und dann in der beschriebenen Weise wieder umkristallisiert. Nach der dritten Kristallisation wurde nun jedesmal, wie oben gesagt, die freie Säure aus dem Salze der Mutterlaugen polarisiert. Dabei gab es folgende Resultate:

Kristallisation	α_D	
III	+ 1,06 °	In allen diesen Proben wurde die gleiche Konzentration beobachtet: 0,8 gr Säure in 12,8 ccm Benzol.
IV	+ 0,40 °	
V	— 1,12 °	
VI	— 2,44 °	
VII	— 3,61 °	

Nach der siebenten Kristallisation wurde das Strychninsalz für rein angesehen.

b) Wie gesagt, wurde zur Gewinnung des leichtlöslichen zweiten Strychninsalzes, die Mutterlauge nach Absaugen der ersten Ausscheidung eingedunstet. Die hierbei resultierende Ausscheidung, welche, wie gezeigt wurde, ein Gemisch aus dem Salze der l-Säure mit ziemlich viel dessen der d-Säure darstellt, wird wie üblich gelöst, dann eine kleine Ausscheidung abgewartet, abgesogen, wieder eingedunstet bis zur kleinen Ausscheidung, wieder abgesogen u. s. f. So wurde die dritte, vierte und fünfte Ausscheidung gewonnen, die aber nicht weiter untersucht wurden, da in ihnen schwer zu trennende Gemische der beiden Salze vorliegen. Aus dem Filtrat der fünften Ausscheidung schied sich der Rest des Strychninsalzes aus. In diesem Extrem, in dem leichtlöslichsten Teile der ganzen Fraktionierung mussten sich die d-Antipode in reinster Form auffinden lassen.

Eine Probe der fünften Ausscheidung wurde polarisiert:

0,8 gr Säure in 10,8 ccm Benzol

$\alpha_D = +4{,}16^0$.

Es ist hier zu bemerken, dass im vorliegenden Falle die beiden Strychninsalze nicht aus der gleichem Portion stammen, da wegen der grossen Verluste, mit denen das häufige Kristallisieren verbunden ist, einmal die möglichst sorgfältige Darstellung des leicht löslichen, während im andern Falle eine solche des schwer löslichen Salzes angestrebt wurde.

Wie nun die oben angegebenen Versuchspolarisationen der freien Säuren zeigen, entspricht das schwer lösliche Strychninsalz der linksdrehenden und das leichtlösliche der rechtsdrehenden α-Phenylhydrozimmtsäure.

Zerlegung der Strychninsalze der α-Phenylhydrozimmtsäure.

Zur Gewinnung der optisch-aktiven Säuren aus den Strychninsalzen wurden drei verschiedene Zerlegungsmittel versucht:

a) Hierbei wurde als Zerlegungsmittel ganz verdünnte Natronlauge verwandt. Das Strychninsalz wird mit verdünnter Natronlauge ca. 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, das sich in breiiger Masse abscheidende Strychnin abgesaugt und die Säure unter Kühlung mit Eisstückchen durch Salzsäure ausgefällt. Darauf wird in Äther aufgenommen und dieser Auszug mehrmals mit verdünnter Salzsäure sorgfältig durchgeschüttelt. (Zur Entfernung von eventuell noch enthaltenem Strychnin). Dann wird durch ein ätherisches Filter filtriert, der Äther eingedunstet und im Exsikkator getrocknet.

Es zeigte sich jedoch bei wiederholten Versuchen, dass die so erhaltenen Säuren immer wechselnde und niedrige Drehungen aufweisen. Z. B. wurde die erste Ausscheidung des Strychninsalzes, das aus 73 gr Säure und 105,1 gr Strychnin dargestellt worden war, wie üblich umkristallisiert, wobei die Drehung des Salzes wie folgt stieg:

Kristallisation	α_D	
I	— 1,25 °	0,5 gr des Salzes in 10,8 ccm Alkohol. Bei weiterer Kristallisation steigt die Drehung nicht mehr.
II	— 1,58 °	
III	— 1,60 °	

Nachdem dieses Salz nach obiger Methode zerlegt worden war (Ausbeute an Säure = 14,6 gr) ergab sich eine Drehung von $\alpha_D = -0{,}62°$ und $(\alpha)_D^{20} = -6{,}91°$, was natürlich viel zu niedrig sein musste, da schon eine Säure aus dem leicht löslichen Strychninsalz auf dieselbe Weise gespalten mit einer Drehung von $\alpha_D = +4{,}16°$ erhalten worden war. Nachfolgende Tabelle veranschaulicht die wechselnden und ungenügenden Zerlegungsresultate mit Natronlauge bei einigen gleichen Fraktionen.

Versuch		α_D	
I.	1	— 0,75 °	Die Polarisation geschah in 10 % Benzollösung.
	2	— 1,50 °	
	3	— 0,62 °	
II.	4	+ 1,98 °	
	5	+ 1,87 °	
	6	+ 4,16 °	

Es ist deutlich ersichtlich, dass bei diesen wechselnden Resultaten dem Zerlegen mit Natronlauge die Schuld gegeben werden muss. Auch bestätigten dies die Ergebnisse bei der Verseifung der α-Phenylhydrozimmtsäure-Menthylester, wo das Alkali die Säuren vollständig zu racemisieren scheint. Nach diesen Ergebnissen wurde natürlich von einer weiteren Anwendung der Natronlauge auch in noch so verdünnter Form abgesehen.

b) Der Versuch, die Zerlegung mit Bariumhydroxyd in

wässeriger Lösung vorzunehmen — sonst wurde ganz so wie bei der Zerlegung mit Natronlauge gearbeitet — zeigte schon weit günstigere Resultate, sodass ein Versuch mit dem schwächsten Alkali,

c) mit Magnesiumhydroxyd und Wasser vorgenommen wurde.

Das Strychninsalz wird mit der gleichen Menge Magnesiumoxyd und Zusatz von etwas Wasser sorgfältig verrieben und nach weiterer Zugabe von nicht zu viel Wasser 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt, das Strychnin und Magnesiumoxyd abgesaugt und das Magnesiumsalz der Säure wie üblich weiter behandelt.

Es zeigte sich nun, dass hiermit der richtige Weg für die Zerlegung gefunden war und wurde dieselbe im Weiteren nur nach diesem Verfahren durchgeführt, wobei auch eine vollständig quantitative Ausbeute an Säure erreicht wird.

l-α-Phenylhydrozimmtsäure.

Das sieben Mal umkristallisierte schwerer lösliche Strychninsalz wird zur Darstellung der l-α-Phenylhydrozimmtsäure durch Magnesiumoxyd und Wasser zerlegt. Ausgegangen wurde von 40 gr racemischer Säure, die über das Strychninsalz an einmal umkristallisierter l-Säure 7,2 gr lieferten. Das Umkristallisieren geschieht, wie bei der inaktiven Säure angegeben. Die Kristallisationsmutterlauge wird im Vakuum fast ganz eingedunstet und man gewinnt so fast alle Säure zurück.

Das Aussehen der aktiven l-Säure ist vollständig wie das der racemischen, nur der Schmelzpunkt ist unschärfer geworden.

Sie schmilzt bei 82°, klar aber erst bei 90°.

Polarisation:

Gewicht der Substanz	= 1,3846 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels (Benzol)	= 13,9421 gr

p = 9,93
d_{20} = 0,8996

Ablesung: $\alpha_D = -7{,}60°$

Daraus berechnet: $(\alpha)_D^{20} = -85{,}07°$.

---

d-α-Phenylhydrozimmtsäure.

Das wie beschrieben dargestellte leichter lösliche Strychninsalz wurde mit Magnesiumoxyd und Wasser zerlegt, die resultierende freie Säure wird, wie bekannt, umkristallisiert und die Ausbeute beträgt 6,2 gr. Darauf nochmals kristallisiert, wurde aber unerwartet eine Säure von viel zu geringer Drehung gefunden, nämlich $\alpha_D = +3{,}06°$. Da nun aber, wie schon vorher gesagt (Seite 72), die Säure aus der fünften Ausscheidung des Strychninsalzes eine Drehung von $\alpha_D = +4{,}16°$ hatte, so war demnach sogar die sechste Ausscheidung des Salzes noch ein Gemisch und es wurde vermutet, dass nämlich die l-Säure schwerer löslich als die d-Säure ist und sich beim Kristallisieren dieser Säure zu Anfang noch enthaltene l-Säure mit ausgeschieden hat. Infolgedessen wurde die Mutterlauge im Vakuum eingedunstet und die so erhaltene Säure polarisiert. Die Resultate zeigen die Richtigkeit der Vermutung.

Polarisation:

Gewicht der Substanz . . . . = 1,4035 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels (Benzol) . . . . = 14,0216 gr

p = 10,01
d_{20} = 0,8997.

Ablesung: $\alpha_D = +8{,}47°$

Daraus berechnet: $(\alpha)_D^{20} = +94{,}04°$

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 82—88,5°.

Wenn nach obiger Polarisation sich auch die beiden optischen Antipoden der α-Phenylhydrozimmtsäure in ihrer

spezifischen Drehung um 8,97° von einander unterscheiden, so ist der Unterschied bei den sehr hohen Drehungen wohl ein Fehler, aber immerhin prinzipiell kein so grosser. Jedenfalls ist es bei der grossen Reihe von angestellten Versuchen nicht möglich gewesen, eine höhere Drehung als die für die l-Säure angegebene zu finden und es ist wohl ziemlich sicher zu vermuten, dass die für die d-Säure erhaltene Drehung auch das Maximum darstellt. Die ganze Spaltung gestaltete sich deshalb etwas schwierig, weil der Unterschied in der Löslichkeit der beiden Strychninsalze augenscheinlich ein sehr geringer ist.

Der Menthylester der l-α-Phenylhydrozimmtsäure.

5,3 gr l-α-Phenylhydrozimmtsäure von der spezifischen Drehung $(\alpha)_D^{20} = -85{,}07°$ wurden in der bekannten Weise mit Thionylchlorid ins Chlorid verwandelt und darauf mit 6 gr Menthol und Pyridin im reichlichen Überschuss verestert. Die Isolierung des Esters geschah, wie bei der Darstellung der Menthylester im Kapitel I beschrieben.

Der so erhaltene Ester erwies sich nun als vollkommen mit dem schon von Busolt gefundenen identisch. So zeigte er (2 Mal aus Alkohol umkristallisiert) den Schmelzpunkt 58—62°, auch der Mischschmelzpunkt ergab dasselbe Resultat.

Die Polarisation ergab folgende Zahlen:

Gewicht der Substanz . . . . = 1,3997 gr
Gewicht der Substanz und des Lösungsmittels (Benzol) . . . . = 13,9712 gr

$p = 10{,}02$
$d_{20} = 0.8897$

Ablesung:	Daraus berechnet:
$\alpha_D = -7{,}95°$	$(\alpha)_D^{20} = -89{,}06°$

In Anbetracht der hohen Drehung ist der sich mit dem von Busolt gefundenen Ester ergebende Unterschied von 3,02°

in der spezifischen und 0,22° in der abgelegenen Drehung nicht als wesentlicher einzuschlagen.

Jedenfalls ist durch diese synthetische Darstellung des Esters vom Schmelzpunkte 58—62° prinzipiell bewiesen, dass eben diesem, auch aus der racemischen Säure erhaltenen Körper die Linksdrehende α-Phenylhydrozimmtsäure zu Grunde liegt.

Der Menthylester der d-α-Phenylhydrozimmtsäure.

1,5 gr der d-α-Phenylhydrozimmtsäure wurden über das Chlorid mit 2 gr Menthol wie üblich verestert.

Der hierbei resultierende Körper erwies sich nun seinerseits als vollkommen mit dem von mir gefundenen, aus der racemischen Säure dargestellten Ester vom Schmelzpunkte 100 –101° identisch. Er zeigte einmal aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 100—101° und die Polarisation ergab die gleichen Zahlen, wie sie im I. Kapitel für den hochschmelzenden Ester gefunden wurden.

Polarisation:

Gewicht der Substanz . . . . = 1,2185 gr
Gewicht des Lösungsmittels und der Substanz . . . . . = 12,2227 gr

$p = 9{,}97$
$d_{20} = 0{,}8904$

Ablesung:	Daraus berechnet:
$\alpha_D = -1{,}95°$	$(\alpha)\,^{20}_{D} = -21{,}97°$

Auch hierdurch ist also bewiesen, dass entgegengesetzt dem niedrig schmelzenden, dem hochschmelzenden Ester aus der racemischen Säure auch die optisch entgegengesetzte rechtsdrehende α-Phenylhydrozimmtsäure zu Grunde liegt.

Somit ist also in vollem Umfang der angestrebte Beweis, dass die α-Phenylhydrozimmtsäure durch die Veresterung mit Menthol in die optischen Antipoden gespalten wird, gelungen.

Verseifung der beiden synthetisch dargestellten α-Phenylhydrozimmtsäure-Menthylester.

Nachdem nun die synthetische Darstellung der beiden Menthylester gelungen war, und dieselben sich als vollkommen identisch mit den aus der racemischen Säure dargestellten erwiesen hatten, war es natürlich von wesentlichem Interesse, die Wirkung des Alkalis bei der Verseifung zu studieren.

3 gr des synthetischen Esters vom Schmelzpunkte 58—62° wurden mit 27 ccm, im Verhältnis von 1 : 2 verdünnter alkoholischer Kalilauge, wie üblich $^5/_4$ Stunden unter Rückfluss gekocht, nach der in bekannter Weise erfolgten Isolierung der freien Säure im Exsikkator getrocknet und polarisiert.

Hierbei zeigte eine 10,02 % Lösung der Säure in Benzol eine Linksdrehung von $\alpha_D = 0{,}01°$.

Eine optisch vollständig inaktive Säure lieferte der synthetische Menthylester vom Schmelzpunkte 100—101°.

Somit ist also der deutliche Beweis erbracht, dass auch beim Verseifen der Menthylester aus der racemischen Säure optisch-inaktive oder wenigstens fast inaktive Säuren erhalten werden müssen, da das Alkali, auch wenn es in verdünnter Form angewandt wird, eine fast vollständige Racemisierung der aktiven α-Phenylhydrozimmtsäuren bewirkt.

Verseifung des Säurechlorides aus der aktiven l-α-Phenylhydrozimmtsäure.

Um nun noch die letzte Lücke in der Beweisführung über die beim Verestern der α-Phenylhydrozimmtsäure mit Menthol erfolgende vollkommene Spaltung in die optischen Komponenten zu schliessen und dem Einwand zu begegnen, dass eventuell die Racemisierung der Säure schon beim Darstellen des Chlorides erfolgt, wonach natürlich eine Entstehung von zwei Menthylestern mit den ihnen zu Grunde liegenden aktiven Säuren undenkbar wäre, wurde das Chlorid einer aktiven Säure verseift.

Zu diesem Versuch kam, da es prinzipiell gleich ist, nicht die Säure von der maximalen Drehung zur Verwendung, sondern eine solche, von der 0,8 gr in 12,8 gr Benzol polarisiert $\alpha_D = -3{,}25^\circ$ gaben.

Die Darstellung des Chlorides erfolgte mit Thionylchlorid. Nach beendigter Reaktion wurde das Chlorid auf Eis gegossen und fiel als fester Körper aus. Entgegen allen Annahmen erwies es sich Wasser gegenüber als recht beständig. Um die Verseifung nun durchzuführen, wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade mit verdünnter Sodalösung gekocht, die freie Säure unter Eiskühlung ausgefällt und wiederum 0.8 gr in 12,8 gr Benzol gelöst polarisiert:

$$\alpha_D = -3{,}85^\circ.$$

Die Zunahme der Drehung ist vielleicht auf den reinigenden Einfluss, der durch die Überführung ins Chlorid bewirkt wird, zurückzuführen. Jedenfalls ist die Drehung aber nicht zurückgegangen, somit ist bewiesen, dass eine Racemisierung bei der Darstellung des Chlorides nicht erfolgt.

Kurze Zusammenstellung der Resultate.

I. Teil.

1. Es gelang die *Darstellung* eines dem Menthylmenthatriën in der Konstitution ganz analogen neuen Körpers: des *Tetramethyl-cyclo-heptatriëns.*

2. Der *tertiäre Alkohol aus dem Eucarvon* erwies sich als unbeständig und war zur näheren Untersuchung deshalb nicht geeignet.

3. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoffeisessig auf das Tetramethyl-cyclo-heptatriën wurde ein Anlagerungsprodukt erhalten, das sich als *das Dihydrobromid* des genannten Kohlenwasserstoffs erwies.

4. Es konnte gezeigt werden, dass das Tetramethyl-cyclo-heptatriën bedeutend beständiger ist als das Methyl-menthatriën und unter dem Einfluss von Säuren fast keine *Umlagerung* eintritt.

5. *Die Reduktion* des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns mit *Amylalkohol* und *Natrium* lieferte ein Gemisch von Di- und Tetrahydroreduktionsprodukten.

6. *Die Reduktion* des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns mit *Äthylalkohol* und *Natrium* lieferte ein einheitliches Dihydroprodukt — *das Tetramethyl-cyclo-heptadiën.*

Ausser dem Tetramethyl-cyclo-heptatriën wurde bei der Grignard'schen Reaktion noch ein Gemisch von zwei festen stereoïsomeren Körpern erhalten, die durch Anlagerung des Menthylmagnesiumjodides an die Äthylenbindungen des Eucarvons entstanden sind. Es ist

7. das Keton vom *Schmelzpunkte* 177—178°

8. und das *Keton* vom *Schmelzpunkte* 142—143°.

9. Das Keton vom Schmelzpunkte 177—178° lieferte ein *Oxim* und

10. ein *Semicarbazon.*

11. Es wurde auch das *Oxim* des Ketons vom Schmelzpunkte 142—143° dargestellt.

II. Teil.

12. Es wurde ausser dem schon durch die Busolt'sche Arbeit bekannten α-Phenylhydrozimmtsäure-Menthylester ein neuer *Ester vom Schmelzpunkte 100—101°* gefunden.

Bei den Spaltungsversuchen der inaktiven α-Phenylhydrozimmtsäure in ihre optischen Antipoden gelang die Darstellung und Trennung des

13. *Strychninsalzes der l-α-Phenylhydrozimmtsäure* und des

14. *Strychninsalzes der d-α-Phenylhydrozimmtsäure.*

Aus den dazugehörigen Strychninsalzen konnte sowohl

15. die *l-α-Phenylhydrozimmtsäure* als auch

16. die *d-α-Phenylhydrozimmtsäure gewonnen* werden.

17. Beim Verestern der l-α-Phenylhydrozimmtsäure mit Menthol wurde so auf *synthetischem* Wege der *Ester vom Schmelzpunkte 58—62°* erhalten,

18. während die d-α-Phenylhydrozimmtsäure so den *Ester vom Schmelzpunkte 100—101°* lieferte

19. Somit war es gelungen zu beweisen, dass die optisch-inaktive α-Phenylhydrozimmtsäure beim Verestern mit Menthol tatsächlich vollkommen in ihre optischen Antipoden gespalten wird.

Alphabetisches Inhaltsverzeichnis.

Seite.

Aenderungen der Versuchsbedingungen bei der Darstellung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns 44
Chlorid der α-Phenylhydrozimmtsäure 60
Darstellung der α-Phenylhydrozimmtsäure-menthylester . 61
Darstellung der beiden isomeren Ketone aus dem Eucarvon . 38
Darstellung der Strychninsalze der α-Phenylhydrozimmtsäure . 68
Dihydrobromid aus dem Tetramethyl-cyclo-heptatriën . . 31
Eucarvon 25
Keton vom Schmelzpunkt 177—178° aus Eucarvon . . . 39
Keton vom Schmelzpunkt 142—143° 40
Kurze Zusammenstellung der Resultate 79
Links α-Phenylhydrozimmtsäure 73
Menthylester der l-α-Phenylhydrozimmtsäure 75
Menthylester der d-α-Phenylhydrozimmtsäure 76
Oxim des Keton's vom Schmelzpunkt 177—178° 42
Oxim des Keton's vom Schmelzpunkt 142—143° . . . 43
Phenylzimmtsäure-α 56
Phenylhydrozimmtsäure-α 57
α-Phenylhydrozimmtsäure-menthylester vom Schmelzpunkt 100—101° 63
α-Phenylhydrozimmtsäure-menthylester vom Schmelzpunkt 58—62° 64
Rechts-α-Phenylhydrozimmtsäure 74
Reduktion des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns mit Aethylalkohol und Natrium 36
Reduktion des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns mit Amylalkohol und Natrium 33
Semicarbazon des Keton's vom Schmelzpunkt 177—178° . 42
Theoretischer Teil I 5
Theoretischer Teil II 48
Tertiärer Alkohol aus Eucarvon 28
Tetramethyl-cyclo-heptadiën 36
Tetramethyl-cyclo-heptatriën 5
Trennung der Strychninsalze der α-Phenyl-hydrozimmtsäure . 69
Umlagerung des Tetramethyl-cyclo-heptatriëns 18
Verseifung des Chlorides der l-α-Phenylhydrozimmtsäure . . 77
Verseifung des Esters vom Schmelzpunkt 100—101° . . 65
Verseifung des Esters vom Schmelzpunkt 58—62° . . . 66
Verseifung der beiden synthetischen Ester 77
Zerlegung der Strychninsalze der α-Phenylhydrozimmtsäure . 71

Curriculum vitae.

Ich, Ludwig Wilhelm Kerkovius, wurde am 26. Mai (8. Juni) 1888 in Riga als Sohn des Fabrikenbesitzers Wilhelm Ludwig Kerkovius aus Riga und seiner Ehefrau Nicoline Kerkovius geb. Philipsen geboren. Nach dem Besuche der Langermann'schen Primarschule in Riga und darauf folgendem dreijährigen privaten deutschen Unterricht in allen entsprechenden Fächern bezog ich im August 1901 die Riga'sche Kommerzschule des Börsenvereins, aus welcher ich im November 1905, kurz vor Beendigung meiner Maturitätsprüfung, auf Wunsch meines Vaters austrat, da infolge der damals herrschenden revolutionären Bewegung der Schulunterricht häufig unterbrochen wurde.

Mit Beginn des Sommersemesters 1906 widmete ich mich dem Studium der Chemie, zuerst an der Königl. Technischen Hochschule zu Dresden, die ich im Oktober 1907 verliess, um meine Studien an der Königl. Technischen Hochschule zu Stuttgart fortzusetzen. Bis zum Oktober 1908 verblieb ich in Stuttgart, von wo aus ich nach bestandenem Verbandsexamen wieder nach Dresden zurückkehrte, und bis zum Schluss des Sommer-Semesters 1909 an der Königl. Technischen Hochschule weiter studierte.

Am 5. November 1909 wurde ich an der Universität zu Basel als Studierender der hohen philosophischen Fakultät immatrikuliert.

Seit Anfang des Winter-Semesters 1910 arbeitete ich als Privatassistent von Herrn Prof. Dr. H. Rupe.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Professoren und Dozenten:

In Dresden: Prof. Fischer, Geheimrat Helm, Geheimrat Hempel, Geheimrat v. Meyer, Prof. Müller, Geheimrat Hallwachs und Dr. v. Walther.

In Stuttgart: Prof. v. Hell, Prof. Müller, Prof. Häussermann, Prof. Sauer, Dr. Rohland.

In Basel: Prof. Dr. H. Rupe, Prof. Dr. Fr. Fichter, Prof. Dr. A. Hagenbach, Prof. Dr. Th. Kozak, Dr. J. Obermüller, Dr. H. Zickendraht.

Allen diesen Herren bin ich für die empfangene Anregung und Förderung zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel Abt. II ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle erlaubt sein, meinem hochverehrten Chef und Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Rupe für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei deren Ausführung stets behilflich war, meinen aufrichtigsten und herzlichsten Dank auszusprechen.